

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 JUILLET 1932.

PRÉSIDENTE DE M. ROBERT BOURGEOIS.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

BIOLOGIE FLORALE. — *Sur la réapparition de la fertilité chez une mutante de Digitalis sauvage* (*Digitalis purpurea* L. var. nov.). Note de M. L. BLARINGHEM.

En 1926, dans un semis de 42 *Digitales* pourpres issues de plantes sauvages, très vigoureuses et donnant toutes des hampes de 2^m, j'ai remarqué un individu à fleurs roses, virant au blanc vers la gorge, avec macules jaunes très atténuées. Alors que les autres plantes donnaient des fruits remplis de graines, les fleurs de cette nouveauté persistaient longtemps et se desséchaient sans donner de fruits; je notai que le pollen de cette plante était complètement avorté, que les fruits nouaient mal après pollinisation par des plantes du même lot, et vers la fin de la floraison j'obtins, d'une quinzaine de fleurs isolées, puis pollinisées par une lignée épurée de *Digitalis purpurea* var. *peloria* ⁽¹⁾ à fleurs blanches moins de 200 bonnes graines, alors que des fleurs normales en auraient donné des milliers. La floraison prolongée, la stérilité presque complète des ovaires et totale des étamines, la faible lignification des tiges et d'autres caractères me firent d'abord admettre qu'il s'agissait d'un hybride accidentel avec une autre espèce linnéenne telle que *Digitalis lutea* ou *Digitalis ambigua* ⁽²⁾, mais les études

⁽¹⁾ L. BLARINGHEM, *Sur les lignées pures de Digitalis purpurea* L. var. *peloria* (*Bull. Soc. bot. France*, 74, 1927, p. 412).

⁽²⁾ L. BLARINGHEM, *Vigueur végétative compensatrice de la stérilité chez les hybrides d'espèces de Digitalis purpurea* \times *D. lutea* (*Comptes rendus*, 169, 1919, p. 481).

ultérieures ne permirent pas de conserver cette hypothèse. Il s'agit d'une mutation :

Des 200 graines mises à germer en 1927, j'obtins en juin 1928 un lot de Digitales du type *purpurea*, à fleurs toutes pourpres sauf celles de 2 individus offrant les fleurs roses de la mère et celles-ci encore, seules du lot, ne donnèrent au début que du pollen stérile; la taille des plantes était variable, avec pour plus de la moitié, des déformations des hampes rappelant l'état de fascie; la pélorie héréditaire de l'un des parents n'apparut que sur 4 individus pour 82. Désignant les individus non fasciés à fleurs roses par les lettres A et B, je réalisai avec chacun d'eux comme mère des croisements avec les individus à fleurs pourpres et aussi avec la Digitale péloriée à fleurs blanches que je suivais en ligne pure depuis quatre générations; vers la fin de floraison, je notai quelques bons grains de pollen dans les dernières étamines des plantes à fleurs roses; mais les combinaisons $A \times B$ ou $B \times A$ ne donnèrent aucune graine tandis que je réussis à féconder les ovaires de A et de B avec le pollen de la Digitale péloriée blanche. La lignée que je possède est donc le produit de [*Digitalis purpurea* rose \times *D. p.* var. *peloria* blanche] \times *D. p. peloria* blanche.

J'en obtins plus de 300 plantules dont 96 furent suivies jusqu'à la floraison. Dans un des lots (0.1138) provenant de la Digitale à fleurs roses $A \times$ Digitale péloriée blanche, sur 28 plantes j'obtins 3 plantes à fleurs roses, et aussi une plante à fleurs roses dans la combinaison réciproque (0.1139); mais le pollen des premières fleurs de ces plantes roses était toujours rare et mal conformé pour 90 pour 100 des grains.

Pour éviter l'entrecroisement avec les pourpres et les blanches, je supprimai toutes les hampes des plantes à pollen parfait et ne laissai en place que les 4 plantes à fleurs roses, distantes de 2^m environ les unes des autres. La pollinisation fut assurée, en partie par les visites des insectes qui n'eurent à leur disposition dans le voisinage (60 mètres) que des Digitales péloriées blanches, en partie par mes propres soins après castration et isolement de quelques fleurs. J'eus la bonne fortune de récolter plus de 100 bonnes graines des fleurs entrecroisées par les insectes et environ 200 graines des combinaisons (0.2894) *Digitalis purpurea* rose \times *Digitalis peloria* blanche tardive et (0.2895) réciproque; j'en fis faire les semis sous châssis le 6 août 1930.

Les plantes obtenues (68) fleurirent au début de juin 1932; toutes furent à fleurs roses sauf une tardive, à fleurs rouges *purpurea*, aucune à fleurs blanches. Toutes, sauf 9, étaient très pauvres en bon pollen au début de la

floraison, la proportion des grains avortés dépassant 90 pour 100 et parmi les 9 à pollen de bonne qualité (plus de 60 pour 100 de bons grains) se trouvaient 4 plantes intactes, qui ont conservé cette qualité avec des fluctuations journalières variables avec les fleurs épanouies, et 5 plantes dont la cime avait été coupée dès l'allongement de la jeune inflorescence, c'est-à-dire vers la mi-mai. En effet, j'avais voulu me rendre compte par des prélèvements préalables de la nature des cinèses qui permettent, lorsque les cellules mères du pollen se fragmentent en quatre grains filles, de suivre la répartition des chromosomes dans les noyaux. Sur les 5 plantes ainsi mutilées restaient les premières fleurs (3 à 6) de la base des hampes et se développèrent rapidement des bourgeons latéraux et des rejets qui évoluèrent plus tard en grappes. Or, le fait remarquable, c'est que *toutes les fleurs des plantes ainsi mutilées, tant de la hampe première que des axes secondaires, donnèrent du pollen de bonne qualité*, avec plus de 90 pour 100 de bons grains, et cette coïncidence ne peut être un hasard. Pour les mêmes plantes, les ovaires noués en fruits après pollinisation artificielle ont donné des graines en abondance, alors que je n'ai pu en obtenir au début de la floraison pour les 59 plantes à fleurs roses dont le pollen était de médiocre qualité.

Dès le début de la floraison, j'enlevai chaque jour les corolles sur le point de s'épanouir; j'assurai ainsi l'isolement et pus suivre la qualité des pollens dans les anthères murissant à l'intérieur des corolles récoltées; vers le 15 juin, le pourcentage des grains avortés diminua sensiblement sauf pour une dizaine de plantes, et je m'assurai en pollinisant dix fruits par plantes, vers le milieu des hampes, que la fertilité des ovaires augmentait parallèlement; au premier juillet, les deux tiers des hampes étaient défleuries et le pollen devenait de bonne qualité avec environ 90 pour 100 de grains parfaits; je laissai s'entrecroiser par l'intervention des insectes les dernières fleurs qui, pour tous les individus, ont noué. Ainsi la fertilité de la descendance de la mutante augmente au fur et à mesure du vieillissement des tissus, et ce fait explique les insuccès et aussi les circonstances qui ont permis de fixer la lignée nouvelle de *Digitalis purpurea* à fleurs roses.

L'observation, accidentelle mais très probante que les plantes écimées dans leur jeune âge ont donné du pollen presque parfait et des ovaires tous féconds, et cela dès le début de leur floraison, suggère l'hypothèse suivante, dont j'ai constaté l'application dans certains hybrides de Lins et aussi d'Aegilopes et de blés. Les plantes à pollen stérile au début de la floraison récupèrent parfois leur fécondité au cours de leur développement prolongé

et surtout à la fin de la croissance comme si la substance toxique, ou l'état de pléthore, s'évanouissait graduellement avec la maturation et la lignification des tissus. Je crois pouvoir affirmer qu'il s'agit réellement ici d'une substance toxique puisque la récupération de la fertilité est immédiate et totale lorsqu'on supprime l'extrémité de la hampe florale de bonne heure, environ trois semaines avant l'épanouissement des premières fleurs. Si cette hypothèse est vérifiée par les expériences dont j'ai établi le programme sur divers hybrides stériles, j'aurai mis en valeur une technique qui permettra d'utiles réalisations et aussi donné une explication physiologique du rôle des mutilations dans les altérations de l'hérédité dont j'ai décrit maints exemples dans mon ouvrage *Mutation et traumatismes* (1907).

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur la dilution du sérum de cheval dans des solutions électrolytiques.* Note de MM. **CHARLES ACHARD**, **AUGUSTIN BOUTARIC** et **MAURICE DOLADILHE**.

En désignant par l le volume fourni par la dilution de 1 cm^3 de sérum, par h la densité optique de la solution ainsi obtenue, nous avons indiqué antérieurement ⁽¹⁾ que le produit lh , sensiblement proportionnel au volume moyen des globulines qui se séparent, va d'abord en croissant, passe par un maximum, et décroît ensuite pour tendre vers une limite.

Nous nous sommes proposé d'étudier, pour un sérum de cheval, ce que devient la variation précédente lorsque, au lieu de diluer le sérum dans l'eau distillée, on le dilue dans des solutions salines de concentrations croissantes.

Signalons tout d'abord que la courbe a toujours une allure analogue et que le maximum, lorsqu'il subsiste, se présente très sensiblement avec les mêmes valeurs de la dilution que pour les solutions dans l'eau distillée. Mais les ordonnées sont modifiées différemment suivant la nature du sel introduit, et, principalement, suivant la valence du cation.

Pour tous les sels comportant un cation monovalent (NaCl , KCl , NH_4Cl , SO_4Na^2 , PO_4Na^3) la courbe relative à la dilution du sérum est au-dessous de celle que l'on obtient en diluant le sérum dans de l'eau distillé, et cela d'autant plus que la concentration est plus élevée. Pour de fortes concentrations le produit lh conserve une valeur à peu près invariable, voisine de

⁽¹⁾ A. BOUTARIC et M. DOLADILHE, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1387.

0,10 ; les globulines ne subissent plus de floculation pour aucune valeur de la dilution.

L'action dépressive d'un sel, pour un même cation, est d'autant plus énergique que la valence de l'anion est plus élevée, comme le montrent les nombres du Tableau I qui donne, pour divers sels pris sous une concentration millièème normale, la valeur du produit lh relative au maximum d'opacité.

TABLEAU I.

Électrolytes.	Valeurs du maximum lh .
Eau.....	5
NaCl.....	3,54
KCl.....	3,60
NH ⁺ Cl.....	3,50
SO ⁻ Na ²	3,00
PO ⁻ Na ³	2,10

On voit combien est considérable l'action des sels monovalents pour ralentir ou supprimer la séparation des globulines au cours de la dilution.

Pour tous les sels comportant un cation polyvalent (BaCl², CdCl², CeCl³, AlCl³, ThCl⁴), les résultats sont différents et leur allure dépend de la concentration utilisée.

Pour de faibles concentrations salines, la courbe représentant la variation du produit lh est au-dessous de celle qui correspond à la dilution dans l'eau distillée. L'écart, pour une concentration donnée, va en augmentant avec la valence du cation, comme le montrent les nombres du Tableau II qui donne, pour différents sels pris sous une concentration millièème normale, la valeur du produit lh relative au maximum d'opacité.

TABLEAU II.

Électrolytes.	Valeurs du maximum lh .	Électrolytes.	Valeurs du maximum lh .
Eau.....	5	AlCl ³	18
BaCl ²	6,5	ThCl ⁴	33
CdCl ²	6,7		

Ainsi, l'action d'un sel à cation polyvalent, pris sous une faible concentration, favorise le grossissement, et, par suite, la séparation des globulines, sous une dilution donnée. Cette action floculante croît très nettement avec la valence du cation:

Lorsqu'on fait croître, à partir de zéro, la concentration du sel, l'action favorable qu'exerce sa présence sur la séparation des globulines croît

d'abord, passe par un optimum, décroît ensuite et finit par s'annuler pour une concentration suffisante de la solution saline. En sorte que, sous une concentration très forte, les sels à cation polyvalent se comportent comme les sels alcalins et suppriment totalement la sédimentation des globulines par dilution du sérum.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La production des corps jaunes étudiée par la méthode des transplantations d'ovaires sur Cobayes mâles.* Note ⁽¹⁾ de MM. ÉMILE GUYENOT, W. BÄRTSCHI et M^{lle} R. PONSE.

Les auteurs qui ont pratiqué des greffes d'ovaires de Cobayes sur mâles entiers ou castrés sont d'accord pour reconnaître que l'ovaire transplanté ne produit jamais de corps jaunes tandis que l'on observe couramment ces formations lorsque l'animal récepteur est une femelle. Ces constatations ont été faites par Athias, Sand, Voss, Lipschütz et Moore. Les résultats que nous avons obtenus nous permettent de confirmer cette incapacité de l'ovaire à subir la lutéinisation physiologique dans un soma mâle. Dès lors, la transplantation sur mâles représente un procédé précieux pour l'analyse des facteurs qui engendrent dans l'ovaire la formation de corps jaunes. Nous résumerons d'abord les leçons qui se dégagent des recherches que nous avons effectuées sur des femelles immatures.

a. Un *extrait d'urine de femme ovariectomisée*, assimilable à la «prolan A» de Zondeck, provoque le développement rapide de nombreux follicules tertiaires sans hypertrophie thécale ni lutéinisation (action *auxogène* sur la croissance des follicules) et entraîne corrélativement le rut précoce (effet *œstrogène*).

b. Les *extraits alcalins d'hypophyse* agissent sur les follicules moyens en amenant la fonte de la granuleuse (atrésie) et l'hypertrophie des cellules thécales qui prennent un type sécréteur. Cette action *crinogène* s'exerce aussi sur les éléments interstitiels. En plus de ces phénomènes de fausse lutéinisation, on observe, dans les très gros follicules, la lutéinisation vraie des cellules de la granuleuse, aboutissant à la production de méroxanthosomes ou de corps jaunes vrais. Comme ces dernières formations correspondent à un processus physiologique, il est difficile de préciser dans quelle mesure elles sont dues à l'action des extraits utilisés.

c. Un *extrait d'urine de femme enceinte* exerce simultanément les deux

(¹) Séance du 11 juillet 1932.

actions précédentes; les petites doses favorisent l'effet auxogène; les fortes doses engendrent surtout la réaction crinogène.

Il résulte de ces faits que la production de corps jaunes nécessite : 1° le développement jusqu'à maturité de follicules tertiaires (extraits auxogènes); 2° l'intervention de substances lutéinisantes ou crinogènes. Nous avons cherché à vérifier ces données en les appliquant au cas des ovaires transplantés sur Cobayes mâles castrés ou entiers. Les ovaires provenaient exclusivement de femelles immatures, de 140 à 220^g, de façon à éliminer toute introduction de corps jaunes déjà formés. Les traitements n'ont été appliqués qu'après apparition des signes de la féminisation, indiquant la reprise des ovaires.

A. *Mâle témoin*, féminisé au bout de 18 jours. Le greffon, prélevé après deux mois, est en grande partie dégénéré et ne renferme guère qu'une vingtaine de gros follicules tertiaires, mesurant plus de 1200^μ, sans aucune lutéinisation.

B. *Traitement par l'extrait d'urine de femme ovariectomisée*. — Un mâle, féminisé au bout de 17 jours, reçoit, trois mois après la transplantation, des injections quotidiennes d'extrait correspondant à 350^{cm} d'urine répartis sur 29 jours. L'ovaire, prélevé au bout de 4 mois, est gros, en très bon état, renferme de nombreux éléments jeunes, des follicules à tous les stades, un grand nombre (52) de follicules tertiaires, mesurant plus de 1000^μ et 11 follicules kystiques de plus de 2^{mm}. L'action auxogène a donc entraîné la maturité simultanée de nombreux follicules sans trace de lutéinisation.

C. *Traitement par l'extrait alcalin d'hypophyse*. — Un mâle, féminisé au bout de 10 jours, reçoit un mois plus tard 16^{cm} d'extrait en 16 jours (1^{cm} = 1^g). L'ovaire, prélevé deux mois après la transplantation, est très petit et ne comprend que quelques ovocytes, un follicule primordial et deux corps jaunes mesurant 1100^μ sur 800. L'un est hémorragique.

D. *Traitement en deux temps*. — Extrait d'urine de femme ovariectomisée, puis extrait alcalin d'hypophyse.

Un premier mâle, frère du précédent, féminisé au bout de 27 jours, reçoit un mois et demi après l'intervention l'extrait correspondant à 50^{cm} d'urine, en 5 jours, puis 13^{cm} d'extrait alcalin en 13 jours.

Prélevé deux mois et demi après la transplantation, le greffon renferme de nombreux follicules et huit corps jaunes dont deux énormes (1600^μ). Le résultat est d'autant plus frappant que l'ovaire provenait de la même femelle que celui du cas précédent. Le grand nombre des follicules et des corps jaunes témoigne de l'activation exercée par l'extrait d'urine tandis que la lutéinisation doit être rattachée à l'action de l'extrait hypophysaire.

Trois autres mâles, dont deux castrés et un entier, traités par des doses plus élevées d'extrait alcalin, ont donné des résultats de même nature; il y eut toutefois moins de corps jaunes formés (1,1 et 0), mais plus de méroxanthosomes et de fausse lutéinisation (faux corps jaunes thécaux, hypertrophie interstitielle). Enfin, une femelle castrée à greffe intrarénale d'ovaire subit le même traitement avec un résultat tout à fait comparable.

E. *Traitement par l'extrait d'urine de femme enceinte.* — Un mâle castré, féminisé au bout de 20 jours, reçoit du 27^e au 35^e jour une quantité d'extrait correspondant à 304^{cm³} d'urine, donnée d'abord à faible dose pour favoriser l'action auxogène, puis à doses plus fortes (action crinogène prédominante). Prélevé le 42^e jour, le greffon, riche en éléments jeunes, présente *quatre corps jaunes* vrais, dont un hémorragique, mesurant 1600^u et plus, une dizaine de méroxanthosomes, trois faux corps jaunes thécaux et de grandes plages interstitielles. Le résultat témoigne de la double action, auxogène et crinogène, de l'extrait.

Conclusions. — Un traitement introduisant la propriété crinogène, empruntée à l'urine de femme enceinte ou à l'hypophyse, permet de provoquer la formation de corps jaunes dans un soma mâle. Celui-ci ne semble donc pas renfermer de substances s'opposant à cette production. L'expérience apporte la preuve que la lutéinisation vraie relève des mêmes facteurs que la fausse lutéinisation. La réaction à la propriété crinogène dépend du degré de maturité des follicules : hypertrophie thécale et faux corps jaunes, méroxanthosomes, corps jaunes vrais à mesure que le follicule est plus évolué. Un traitement auxogène préalable, en provoquant la maturité de nombreux follicules, permet d'obtenir un nombre inusité de corps jaunes.

Diverses expériences nous ont conduits à considérer comme très probable que la propriété crinogène ne préexiste pas dans l'hypophyse. L'incapacité du mâle à permettre la formation spontanée de corps jaunes pourrait dès lors provenir de l'absence d'une substance activant ou modifiant, dans le sens crinogène, l'hormone hypophysaire.

NOMINATIONS.

M. A. MESNAGER est désigné pour faire partie du *Comité supérieur de Normalisation* en remplacement de M. le Général Ferrié décédé.

CORRESPONDANCE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats au poste de *Directeur de l'Observatoire de Toulouse*.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance ;

Le fascicule 1 de *La Science aérienne*, nouvelle série de « *L'Aéronaute* », fondée en 1868 par HUREAU DE VILLENEUVE, *Revue de la Société française de Navigation aérienne*. (Présenté par M. E. Jouguet.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème de Dirichlet généralisé pour les équations non linéaires du type elliptique*. Note ⁽¹⁾ de M. **J. SCHAUDER**, présentée par M. Élie Cartan.

Nous devons à M. S. Bernstein le théorème suivant ⁽²⁾ :

Étant donnée une équation du type elliptique

$$(1) \quad A(x, y, p, q)r + 2B(x, y, p, q)s + C(x, y, p, q)t = 0,$$

le problème de Dirichlet pour cette équation est toujours possible.

On envisage l'équation (1) dans le cercle-unité du plan x, y et l'on admet l'analyticité des coefficients A, B, C .

La démonstration de M. Bernstein repose sur l'application des deux méthodes introduites par lui : *a.* la méthode des fonctions auxiliaires ⁽³⁾ et *b.* celle des séries normales.

Je généralise le théorème de M. Bernstein de la façon suivante :

THÉORÈME I. — *Si l'on peut affirmer a priori que l'équation non homogène*

⁽¹⁾ Séance du 11 juillet 1932.

⁽²⁾ SERGE BERNSTEIN, *Sur la généralisation du problème de Dirichlet* (*Math. Annalen*, 69, 1910, p. 82-136; théorème A, p. 126).

⁽³⁾ Cf. *loc. cit.*, note ⁽¹⁾, p. 119-126.

du type elliptique

$$A(x, y, z, p, q)r + {}_2B(x, y, z, p, q)s + C(x, y, z, p, q)t = \Psi(x, y)$$

admet pour tout $\Psi(x, y)$ et toutes valeurs limites $\varphi(s)$ une solution au plus (l'existence de cette solution n'étant pas d'ailleurs certaine), alors le problème de Dirichlet pour l'équation homogène correspondante

$$A(x, y, z, p, q)r + {}_2B(x, y, z, p, q)s + C(x, y, z, p, q)t = 0,$$

avec des valeurs $\varphi_1(s)$ arbitraires données sur le contour (suffisamment régulières) est toujours résoluble.

Démonstration. — La démonstration du théorème I repose sur une combinaison des fonctions auxiliaires avec la théorie moderne des conditions de Hölder, sans employer les séries normales. Je commence donc, comme M. Bernstein, par la méthode élégante des fonctions auxiliaires ⁽¹⁾ pour limiter d'abord les dérivées de z du second ordre et des ordres supérieurs, mais en adaptant cette méthode aux conditions généralisées du théorème I. On n'admet pas, notamment, l'analyticité de A, B, C , on suppose seulement que les dérivées troisièmes D_3A, D_3B, D_3C existent et sont continues-Hölder avec un exposant α ($0 < \alpha < 1$). Il suffit d'ailleurs de limiter *a priori* les modules des dérivées partielles du troisième ordre de z ; la limitation des dérivées premières résulte d'un théorème remarquable de M. Tibor Radó ⁽²⁾.

Au lieu des séries normales j'emploie les conditions de Hölder, en levant les difficultés qui résultent de la combinaison des fonctions auxiliaires avec les conditions de Hölder par un lemme, que j'ai démontré récemment ⁽³⁾. La partie suivante de la démonstration repose sur le théorème :

Si l'équation du type elliptique

$$F(x, y, z, p, q, r, s, t) = \psi(x, y),$$

possède, quelles que soient les valeurs limites $\varphi(s)$ et le second membre

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ Cf. T. RADÓ, *Geometrische Betrachtungen über zweidimensionale reguläre Variationsprobleme* (Acta Lit. ac Scient., Szeged, 1924-1926, p. 228-253), et J. v. NEUMANN, *Ueber einen Hilfssatz der Variationsrechnung* (Abh. d. Math. Sem. Hamburg, 8, 1931, p. 28-31).

⁽³⁾ Cf. J. SCHAUDER, *Ueber den Zusammenhang zwischen der Eindeutigkeit und Lösbarkeit partieller Differentialgleichungen zweiter Ordnung vom elliptischen Typus* (Math. Ann., 106, 1932, p. 661-721, lemme XI).

$\psi(x, y)$, une solution au plus (l'existence de cette solution n'étant pas d'ailleurs certaine), alors l'existence de la solution pour $\varphi_0(s)$ et $\psi_0(x, y)$ entraîne l'existence de cette solution dans un voisinage de φ_0 et de ψ_0 ⁽¹⁾.

On obtient d'une manière analogue (sans utiliser les séries normales) des généralisations de tous les autres théorèmes dus à M. Bernstein dans la théorie des équations du type elliptique.

Par exemple, on peut démontrer le théorème suivant :

THÉOREME II. — *Prémises : On sait que l'équation non homogène du type elliptique*

$$(2) \quad F(x, y, z, p, q, r, s, t) = \psi(x, y)$$

possède, pour ψ et φ quelconques, une solution au plus (l'existence de cette solution n'étant pas d'ailleurs certaine).

Thèse : Pour que l'équation (2) soit toujours résoluble, il faut et il suffit qu'on puisse limiter a priori les modules des dérivées secondes de la solution « comme fonctions de lignes » de φ et ψ .

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur le déplacement de l'eau et sur la nature des ondes enregistrées dans les explosions sous-marines.* Note ⁽²⁾ de M. J. OTTENHEIMER, présentée par M. E. Jouguet.

Dans une Note antérieure ⁽³⁾, nous avons signalé l'existence d'une onde musicale précédant l'onde de choc produite par une explosion sous-marine, sans pouvoir préciser, à l'époque, la nature exacte de cette onde. Depuis, au cours d'expériences postérieures, sur des charges de 129^{kg} d'explosif, nous avons retrouvé le même phénomène suivi de plusieurs fronts d'ondes raides se produisant dans un cas aux temps 0 — 0^s,025 — 0^s,115 — 0^s,172, et, dans un autre cas, à 0 — 0^s,040 — 0^s,109 — 0^s,145. Avec des charges plus petites (0^{kg},800), en utilisant des microphones très peu sensibles, placés à des distances de 600^m et 2100^m du centre d'explosion, nous n'avons pas retrouvé la même onde, mais nous avons mis en évidence, dans un cas, deux fronts de pression brusque, dans un autre cas, quatre fronts de pression (*Mémorial de l'Artillerie française*, 7, 1, 1928) aux temps

$$0 - 0^s,017 - 0^s,036 - 0^s,071.$$

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, note ⁽⁴⁾, théorème IV.

⁽²⁾ Séance du 4 juillet 1932.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 618.

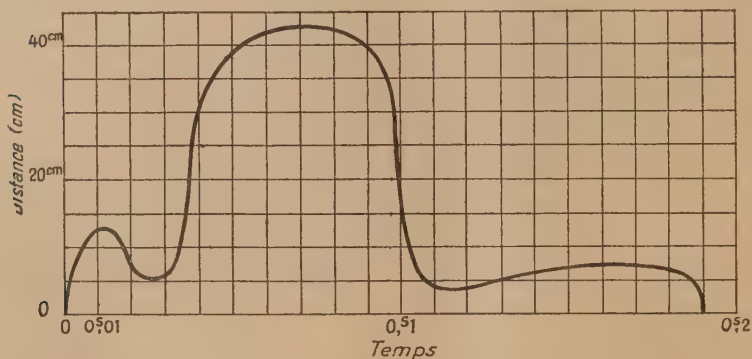
Par ailleurs l'Ingénieur principal hydrographe Marti a observé, au cours de sondages par détonations sous-marines, une seconde onde principale se produisant environ $0^s,12$ après la première.

Pour élucider cette question, nous nous sommes proposé d'étudier le déplacement de l'eau après l'explosion en suivant une méthode décrite par M. Carl Ramsauer (*Mémorial de l'Artillerie française*, 8, II, 1929). Considérons un circuit électrique constitué par un fil reliant une batterie de piles :

- 1° à une tige métallique immergée, isolée, sauf à sa partie inférieure;
- 2° à un fil métallique dénudé en contact avec la mer.

Au repos, le courant se ferme par l'eau de mer. Supposons qu'une explosion ait lieu au point O ; au moment où l'eau, chassée par la détente des gaz dépassera l'extrémité de la tige isolée, le courant sera rompu et cette interruption pourra être enregistrée à terre ainsi que l'époque de production de la rupture.

Notre appareil d'enregistrement était un Boullitte, muni de deux plumes seulement ; il nous a permis néanmoins de tracer la courbe du déplacement du front des gaz en fonction du temps pour une charge de 100^s . En particulier avec une tige placée à 6^m , on note le passage de l'eau aux époques $0^s,0025 - 0^s,0206 - 0^s,028 - 0^s,102 - 0^s,124 - 0^s,188$.



On voit nettement sur la courbe compensant les résultats expérimentaux trois ondulations, la première et la troisième étant d'amplitude beaucoup plus petite que la deuxième. Ces trois ondulations donnent lieu à trois marteaux d'eau se produisant pour la charge de 100^s essayée environ aux temps $0^s,02 - 0^s,11 - 0^s,19$ (époques des minima de la courbe). Ces résultats ne sont pas en accord avec les travaux de M. C. Ramsauer (*loc. cit.*) ; il

semble que l'existence de ces ondulations ait échappé à cet expérimentateur. En outre, l'amplitude maximum du mouvement de l'eau dans le cas de la charge de 100^g n'est que de 42^{cm} environ, alors que la formule de M. Ramsauer donne 73^{cm}.

Comparant ces résultats à ceux obtenus antérieurement par nous-même et par M. Marti, nous voyons que les ondes de choc observées sont bien réelles, mais que le phénomène, que montrent les oscillogrammes, prend naissance dans le milieu dans lequel se propagent les gaz de l'explosion. Ces ondes sont dues aux marteaux d'eau que met en évidence la courbe du déplacement du front des gaz. L'accord entre l'époque de ces marteaux d'eau et celle des fronts d'onde observés avec les charges de 129^{kg} en particulier est remarquable.

L'onde musicale enregistrée paraît correspondre à un ébranlement vibratoire communiqué par l'explosion à la masse liquide, ébranlement nettement visible immédiatement avant l'apparition de l'intumescence, lorsqu'on observe une explosion sous-marine en avion (phénomène que nous avons appelé antérieurement « tressaillement de l'eau »). Les ébranlements provoqués par les marteaux d'eau produisent des ondes de choc plus ou moins intenses suivant l'amplitude du déplacement du front des gaz.

L'intumescence et la gerbe proprement dite (*loc. cit.*, 1929) semblent correspondre aux deux premiers maxima de la courbe enregistrée, l'impulsion donnée à la mer par la troisième oscillation de l'eau étant masquée par la deuxième, beaucoup plus puissante; l'accord qualitatif entre ces diverses manifestations de l'explosion est certain.

HYDRODYNAMIQUE. — *Recherches expérimentales sur la naissance des cavitations.* Note⁽¹⁾ de M. D. RIABOUCHINSKY, présentée par M. Henri Villat.

Dans plusieurs publications⁽²⁾, j'ai développé une théorie permettant de calculer la répartition des accélérations et des pressions initiales dans un liquide lorsque, la pression tendant à devenir négative sur la paroi d'un corps immergé, des cavitations prennent naissance. J'ai démontré que le problème pouvait être ramené à celui de la solution de problèmes mixtes connus et que, par conséquent dans certains cas, les calculs pourraient être

(¹) Séance du 11 juillet 1932.

(²) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1327; 184, 1927, p. 584; *III^e Congrès de Mécanique appliquée*, 1, p. 151, Stockholm, 1930.

poussés, dès à présent, jusqu'aux valeurs numériques. M. B. Demtchenko ⁽¹⁾ et moi ⁽²⁾ avons discuté en détail deux cas particuliers de cette théorie ; quelques lignes de courant dans le mouvement relatif ainsi que les cavités qui se creusent au début du mouvement correspondant à ces deux cas, sont représentées sur les figures 1 et 2. Cette théorie permet aussi de prévoir que



Fig. 1. — Cavitation prenant naissance sur la paroi d'un cylindre mis brusquement en mouvement.

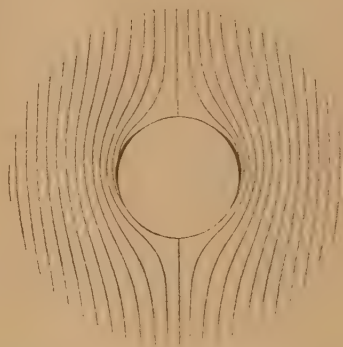


Fig. 2. — Cavitation prenant naissance sur la paroi d'un cylindre animé d'une vitesse uniforme lorsque la pression, exercée sur la surface extérieure libre du liquide, diminue brusquement.

dans le cas d'une sphère, des cavitations analogues doivent prendre naissance. Les expériences décrites ci-dessous semblent confirmer ces déductions.

J'ai employé l'appareil, destiné à l'étude du phénomène de la naissance des cavitations et du phénomène connexe des variations locales brusques de la densité dans les gaz, que j'avais décrit antérieurement (*International Air Congres.* London, 1923, p. 287; *Bulletin du Service Technique de l'Aéronautique*, 17 avril 1924, p. 94; *III^e Congrès de Mécanique appliquée*, I, p. 157, Stockholm, 1930). Un cylindre circulaire et une sphère, de 10^{cm} de diamètre, étaient placés successivement au milieu d'un réservoir complètement rempli d'eau et muni de deux hublots. La pression exercée sur la surface libre extérieure du liquide, dans un ajutage en verre dont était muni le réservoir, pouvait être modifiée à volonté. Le corps et l'axe qui le soule-

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 194, 1931, p. 272.

⁽²⁾ *Sur quelques problèmes de mécanique des fluides relatifs aux parachutes.* I^{er} Congrès de la sécurité aérienne, décembre 1930, Paris (en cours de publication).

naît étaient mis brusquement en mouvement par la chute d'un poids de 30^{kg} , tombant d'une hauteur de 80^{cm} . La vitesse communiquée au corps était d'environ 4 m/s et le corps se déplaçait ensuite, sur une distance de 10^{cm} , avec



Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.

Mise brusque en mouvement d'une sphère dans l'eau. Pression extérieure 76^{cm} de mercure.



Fig. 6.



Fig. 7.



Fig. 8.

Mise brusque en mouvement d'une sphère dans l'eau. Pression extérieure 6^{cm} de mercure.

une vitesse à peu près constante. Sur les figures 3, 6 la distance parcourue par la sphère, après la percussion, était d'environ 1^{cm} ; sur les autres figures cette distance augmente progressivement.

Ces photographies ont été obtenues en utilisant le dispositif d'éclairage à lampe au néon (Stroborama) de MM. L. et A. Séguin ⁽¹⁾ et avec le con-

(1) *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 539.

cours de M. A. Séguin. La durée de l'éclair était de l'ordre de grandeur d'un millionième de seconde.

Les cavités commencent à se creuser effectivement aux sommets du cylindre et de la sphère; elles tendent ensuite à se détacher de la paroi et se contractent brusquement en ne laissant qu'un petit résidu de bulles d'air. Lorsque la pression extérieure diminue, le volume de la cavité doit augmenter et l'on peut apercevoir sur la figure 8 que, tandis que la cavité, déterminée par l'accélération initiale de la sphère, commence à se contracter, une cavitation annulaire, analogue à celle qui est tracée sur la figure 2, prend naissance sur l'équateur de la sphère. Les bulles d'air qu'on aperçoit sur les figures 7 et 8 ne sont pas à l'intérieur du réservoir, mais elles se sont dégagées à la surface des hublots, comme on s'en rend compte en examinant des vues stéréoscopiques du phénomène étudié.

ASTRONOMIE. — *Sur la corrélation entre la vitesse d'ensemble des étoiles et leur distance au plan galactique.* Note de M. HENRI MINEUR, M^{lles} RENÉE CANAVAGGIA et MARIE-LOUISE FRIBOURG, présentée par M. Hadamard.

1° Nous avons signalé dans un travail récent [*Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1357, et *Bulletin astronomique*, 6, ix, p. 355 (en collaboration avec MM. Varchon, Barbier et M^{lles} Chevallier et Roumens) (voir également MINEUR, *Bulletin astronomique*, 6, 1, p. 281)] que la vitesse d'ensemble des étoiles, et particulièrement celle des géantes, paraissait dépendre de leur distance z au plan galactique; nos calculs étaient basés uniquement sur les vitesses radiales stellaires.

Il y a un mois M. J. M. Mohr a publié un Mémoire (1) dans lequel il reprend ce problème; il parvient à un résultat différent du nôtre, car il trouve que l'apex est indépendant de z .

2° Pour traiter à nouveau ce problème nous avons utilisé les vitesses spatiales de 1500 étoiles géantes des types G, K et M. Nous avons calculé les coordonnées galactiques x , y , z de chaque étoile ainsi que les projections λ , γ , Z de sa vitesse sur les mêmes axes; nous avons classé les étoiles en 11 groupes d'après z et pour chaque groupe nous avons calculé l'apex.

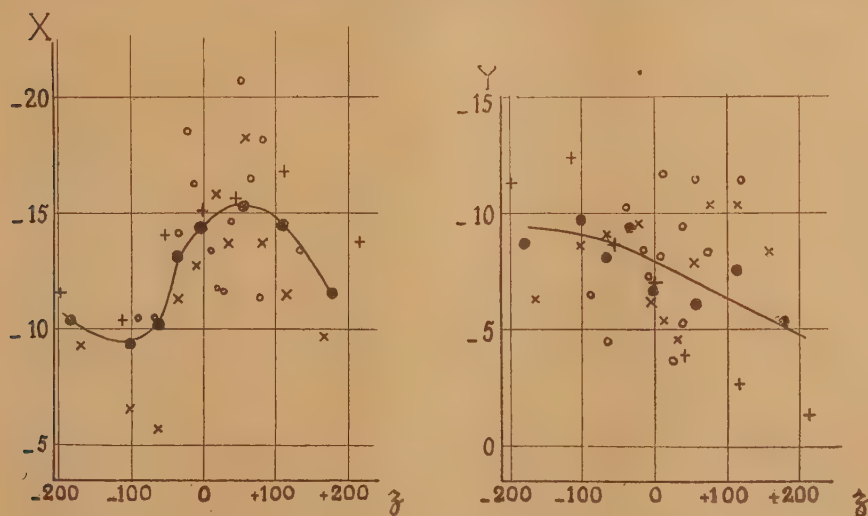
3° Pour obtenir des résultats plus sûrs nous avons combiné par moyennes

(1) *Monthly Notices of Roy. Astr. Soc.*, 92, 1932, p. 562.

pondérées les résultats précédents avec ceux que nous avons déduits auparavant des vitesses radiales et avec les résultats de M. Mohr lui-même :

parsecs.	X.	Y.	l.	Apex.			
				b.	S.	α .	δ .
-185.....	-10,5	-8,8	40,0	23,7	14,9	273,5	+45,1
105.....	-9,5	-9,8	45,9	23,7	14,9	275,6	+50,3
-63.....	-10,4	-8,0	37,6	24,5	14,4	271,6	+43,1
-35.....	-13,4	-9,5	35,3	20,0	17,5	275,7	+39,7
0.....	-14,6	-6,7	24,7	20,5	17,2	271,6	+30,6
+50.....	-15,4	-6,0	21,3	20,0	17,6	271,7	+27,1
+113.....	-14,5	-7,6	27,6	20,1	17,4	273,5	+32,9
+180.....	-11,5	-5,2	24,4	25,4	14,0	266,0	+31,8

4° Ces moyennes semblent montrer des variations de X et de Y avec z (voir figure). On peut essayer d'expliquer pourquoi M. Mohr n'a pas



On a porté en abscisses z , distance au plan galactique en parsecs, et en ordonnées X (figure de gauche) et Y (figure de droite) composantes galactiques de la vitesse d'ensemble des étoiles. Les O représentent les résultats de M. J.-M. Mohr, les + représentent les résultats obtenus par nous au moyen des vitesses radiales seules, les \times représentent les résultats obtenus par nous au moyen des vitesses spatiales et les . représentent les moyennes pondérées des points précédents.

aperçu ces variations : les points obtenus par lui ne s'étendent que sur un intervalle de variation de z deux fois plus petit que le nôtre et voisin du maximum de X ; de plus, ses groupes stellaires comprennent peu d'étoiles et

la dispersion des valeurs qu'il a obtenues pour X et Y est trop élevée pour déceler les faibles variations de X et Y, comme on le reconnaît à l'aspect de la figure.

5° Sans proposer d'interprétation de ce résultat, signalons que les points X, Y ont tendance à se déplacer dans la direction $l_0 = 350^\circ$ lorsque z croît. Ceci ne paraît pas s'accorder avec la théorie des sous-systèmes de Lindblad, d'après laquelle on devrait attendre un déplacement des points dans la direction $l_0 = 240^\circ$ lorsque z augmente en valeur absolue.

6° La dispersion des valeurs individuelles sur la figure montre que notre résultat est peu certain et que nous n'avons apporté encore qu'une présomption; il importerait que ce problème soit repris par d'autres calculateurs; jusque-là le doute s'impose.

SYSTÈMES DISPERSÉS. — *La théorie de Debye et Hückel et l'électrophorèse*
Note (1) de M. RENÉ AUDUBERT, présentée par M. Jean Perrin.

La mobilité des particules d'un système dispersé est essentiellement fonction de la nature et de la concentration de l'électrolyte du liquide intergranulaire. Dans beaucoup de cas, on vérifie que $1 - u/u_0$, où u_0 représente la mobilité pour une dilution infinie et u la mobilité pour une concentration C , est proportionnel à \sqrt{C} . Ainsi que je l'ai montré antérieurement avec M. Quintin (2), on peut rendre compte de cette relation en invoquant un phénomène d'absorption d'ions; la théorie de Debye-Hückel permet de prévoir le même résultat pour des électrolytes très dilués. On sait que u est donné par $u = D\psi/6\pi\eta$ où ψ représente la différence de potentiel entre le grain et le liquide ou le potentiel électrocinétique, D le pouvoir inducteur spécifique et η le coefficient de viscosité. Si l'on admet que ψ peut être calculé à partir de la théorie de Debye, on montre facilement que

$$\psi = \frac{E}{Da} \cdot \frac{1}{1 + ax},$$

(1) Séance du 4 juillet 1932.

(2) R. AUDUBERT et M. QUINTIN, *J. de Chim. phys.*, 2^e série, 23, 1925, p. 176.

où E représente la charge de la particule, a , son rayon et κ la grandeur caractéristique de son atmosphère ionique, égale à $(4\pi\epsilon^2/DkT\Sigma n_i z_i^2)^{\frac{1}{2}}$, ϵ étant la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, n_i le nombre par unité de volume d'ions de valence z_i . Par suite

$$u = \frac{E}{6\pi\eta a} \cdot \frac{1}{1 + \kappa a}.$$

Supposons d'abord E invariable, l'influence de l'électrolyte s'exerçant alors uniquement sur la densité de l'atmosphère ionique c'est-à-dire sur κ ; cette relation montre bien comme l'expérience le confirme si l'on considère la densité superficielle comme constante ($E = 4\pi a^2 \sigma$), que pour les gros grains la vitesse est indépendante du rayon.

Dans un milieu de dilution infinie $u_0 = E/6\pi\eta a$, par suite

$$\frac{u_0 - u}{u_0} = \frac{\psi_0 - \psi}{\psi_0} = \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} = \frac{\alpha A \sqrt{\Sigma n_i z_i^2}}{1 + \alpha A \sqrt{\Sigma n_i z_i^2}},$$

A étant une constante. Si l'on admet, en première approximation, que les

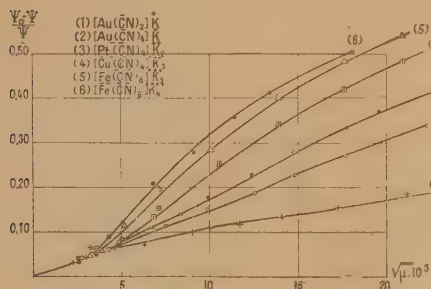


Fig. 1. — Suspension de gomme-gutte.

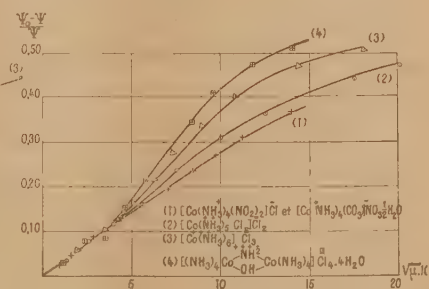


Fig. 2. — Suspension de mastic.

grains sont assez petits et les concentrations assez faibles, on retrouve la proportionnalité à \sqrt{C} . Il est assez difficile de soumettre la théorie à un contrôle expérimental précis, car les mesures sont délicates et au surplus, la plupart des auteurs négligent les corrections d'entraînement de viscosité, cependant indispensables.

De très bonnes mesures ont été effectuées par Freundlich et ses élèves, par ailleurs j'ai effectué de nouvelles expériences avec des suspensions de mastic et de gomme-gutte soumises à l'action d'électrolytes divers. La vérification de la théorie précédente a donc été faite sur des suspensions et

des sols de sulfures d'arsenic et d'oxyde de fer en présence de différents sels complexes (¹). Dans tous les cas la mobilité u_0 a été déterminée par extrapolation des courbes $u = f(c^{1/2})$ ce qui est plus correct que de prendre pour u_0 la valeur de la mobilité dans l'eau distillée.

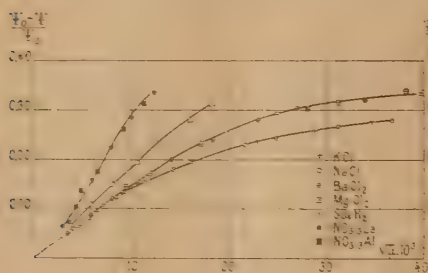


Fig. 3. — Sol : oxyde de fer.

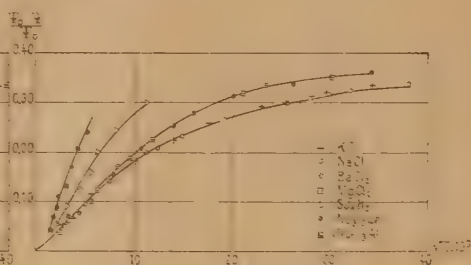


Fig. 4. — Sol : sulfure d'arsenic.

Les courbes représentent la variation relative de la mobilité ou du potentiel électrocinétique en fonction de la force ionique des électrolytes. Si la théorie s'appliquait on devrait obtenir une courbe unique pour tous les sels. En réalité on vérifie que pour les faibles concentrations les courbes présentent une partie commune, puis elles s'écartent d'autant plus que la valence des ions est plus grande. Un tel résultat montre qu'il est correct dans un certain intervalle de concentration de calculer le potentiel électrocinétique à partir de la théorie de Debye. Les solutions acides ne semblent pas vérifier cette conclusion, ce qui témoigne de l'influence caractéristique connue des ions H^+ dans les phénomènes d'électrisation superficielle (Jean Perrin).

Les écarts observés pour les concentrations plus élevées peuvent si l'on considère comme légitimes les hypothèses sur lesquelles repose le calcul de ψ , être attribués à une variation de la charge du grain, celle-ci étant très sensible à l'influence des ions H^+ ou OH^- .

(¹) H. FREUNDLICH et A. P. ZEH. *Z. phys. Chem.*, 111, 1924, p. 65.

ÉLECTRICITÉ. — *Charge des petites sphères diélectriques dans un champ électrique ionisé.* Note de M. M. PAUTHENIER, M^{me} M. MOREAU-HANOT et M. R. GUILLIEN, transmise par M. A. Cotton.

Le calcul de la charge des sphères diélectriques dans un champ ionisé est analogue à celui qui a été fait pour les sphères conductrices (1). Il suffit d'y remplacer les charges induites sur la particule conductrice par les charges de polarisation du diélectrique, il convient aussi en toute rigueur de modifier le terme relatif à l'image électrique; mais celui-ci, comme on l'a vu, n'intervient pas dans les résultats essentiels. Il résulte d'une discussion analogue à la précédente que, pour des particules de rayon supérieur à quelques microns, la charge limite Q_0 est alors exprimée par la relation suivante, donnée ailleurs sans discussion (2),

$$(1) \quad Q_0 = p E_0 a^2 \quad \text{en posant} \quad p = 1 + 2 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}$$

(ε , pouvoir inducteur spécifique; E_0 , intensité du champ ionisé; a , rayon de la particule).

Ces résultats ont été vérifiés par deux méthodes différentes déjà décrites. l'une électrométrique et directe spéciale aux sphères dont le rayon atteint le millimètre (M. PAUTHENIER et R. GUILLIEN, *Comptes rendus*, 194, 1932); l'autre réservée aux petites sphères (rayon de 10 à 200 μ) qui utilise le contrôle de leurs trajectoires (3).

Méthode des trajectoires (petites particules). — Les sphères diélectriques utilisées sont obtenues en soufflant de la gomme laque pulvérisée à travers la flamme d'un bec Mecker; leur densité est 1,14, leur pouvoir inducteur spécifique voisin de 3,2 donne à p la valeur connue 1,83 à 6 pour 100 près. Comme dans les expériences précédentes, on les abandonne sans charge ni vitesse initiale à la distance $R/2 = 10^{\text{cm}}$ de la paroi où on les recueille sur une plaque enduite de gélatine humide.

Si leur charge était instantanée, leur trajectoire serait une droite et leur hauteur de chute devrait être :

$$z_0 = \frac{R}{2} \frac{mg}{Q_0 E_0} = 2,6 \frac{a}{E_0}$$

(1) M. PAUTHENIER et M^{me} MOREAU-HANOT, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1068.

(2) LADENBURG, *Ann. de Phys.*, 396, 1930, p. 863.

(3) M. PAUTHENIER et M. MOREAU-HANOT, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 260 et 544.

(E_0 étant le champ exprimé en u. e. s. c. g. s. et a le rayon des particules exprimé en microns).

Le calcul de la hauteur de chute réelle z_1 doit tenir compte de la loi de charge dans le temps (analogue à celle des sphères conductrices) et de la résistance de l'air qui a une influence plus grande sur des sphères de moindre densité. L'équation complète ne peut être intégrée : on se rend compte en faisant pour quelques cas particuliers un calcul approché que le rapport z_1/z_0 , fonction croissante de a , est voisin de 1 quand a est petit (1,06 pour $a = 10 \mu$) mais doit dépasser un peu 1,2 quand $a = 100 \mu$.

Des séries de mesures relatives effectuées sur des sphères de 100 à 125 μ de rayon et des champs de 3 à 6^{es} donnent des résultats concordants et en particulier vérifient d'une façon satisfaisante la proportionnalité des charges au champ. En valeur absolue, les hauteurs de chute mesurées sont toujours supérieures à z_0 , quoiqu'elles restent généralement inférieures au z_1 calculé. Le résultat doit pourtant être tenu comme assez satisfaisant étant donnée l'influence notable que peuvent avoir sur ces particules de faible densité les remous de l'atmosphère ionisée.

Mesure électrométrique (grosse particule). — D'après ce que nous venons de voir, la mesure directe de la charge de grosses particules peut seule conduire à une évaluation précise du coefficient p introduit dans la relation (1). Cette mesure a été faite par une méthode antérieurement décrite (3). Une première série de mesures effectuées sur des sphères d'ébonite travaillées au tour a donné des résultats quelque peu irréguliers, compris entre $p = 3$ (coefficient relatif aux conducteurs) et p calculé = 1,75. Les variations de la charge semblaient en rapport avec l'état de propreté plus ou moins grande de la surface, aussi les mesures suivantes ont-elles toujours été faites avec des boules présentant une surface lisse passées à la flamme avant chaque expérience. Ces boules avaient environ 1^{cm} de diamètre.

Pour la paraffine, le coefficient p calculé d'après les constantes diélectriques données dans les tables est compris entre 1,57 et 1,61; les mesures ont donné les nombres 1,52 et 1,65 dont l'écart entre eux et avec les nombres précédents est de l'ordre des erreurs d'expérience.

Pour la naphthaline p calculé = 1,725, p mesuré = 1,74. /

Enfin pour la gomme laque $1,73 < p$ calculé $< 1,95$: les valeurs mesurées de p sont 1,765, 1,75, 1,76, 1,73.

Pour ces mêmes corps, il a été possible de vérifier que p prend la valeur 3 si la surface est rendue conductrice par un léger dépôt d'hyposulfite de

soude; cette expérience est intéressante parce qu'elle vérifie pour des surfaces identiques au point de vue géométrique les deux valeurs prévues pour la charge d'une particule suivant qu'elle est conductrice ou diélectrique.

ÉLECTRONIQUE. — *Diffraction des électrons par des cristaux uniques : cas de la paraffine et des acides gras saturés.* Note de MM. **J.-J. TRILLAT** et **Th. v. HIRSCH**, présentée par M. de Broglie.

Introduction. — De nombreux travaux ont été effectués ces dernières années sur la structure et l'orientation des acides gras saturés et des carbures paraffiniques, en utilisant la spectrographie par les rayons X. En particulier, on a montré que la cellule élémentaire des hydrocarbures saturés est un prisme orthorhombique très allongé, dans lequel la direction de la chaîne carbonée coïncide avec l'axe c , la section de la cellule étant indépendante de la longueur de la chaîne. Les acides gras saturés à nombre pair d'atomes de carbone ont au contraire une maille monoclinique dont l'axe c , qui coïncide avec la direction des chaînes carbonées, est incliné par rapport au plan de base. On en connaît deux modifications polymorphiques α et β , caractérisées par une inclinaison différente des chaînes carbonées par rapport au plan de base; on a décelé également, pour l'acide palmitique et stéarique, l'existence d'une troisième forme γ dont la structure n'est pas établie.

Méthode expérimentale. — Nous donnons ici les résultats d'expériences ayant porté sur la diffraction des rayons cathodiques par des cristaux de paraffine et d'acide stéarique. L'obtention de films très minces, nécessaires à la mise en œuvre de cette méthode, a été réalisée simplement en laissant évaporer, sur une surface d'eau, une goutte de solution éthérée de la substance étudiée; il est maintenant bien établi que, dans ces conditions, tous les cristaux sont orientés avec leur plan de base reposant à plat sur la surface de l'eau et la direction de leur chaîne carbonée disposée perpendiculairement (paraffines) ou obliquement (acides gras) par rapport à celle-ci.

Ces films organiques ont été examinés dans l'appareil que nous avons précédemment décrit (voir J. J. Trillat et Th. v. Hirsch, *Journ. de Physique*, mai 1932, p. 185). Certains points des préparations donnent lieu à des diagrammes de cristaux uniques (voir figures); la tension utilisée était de 40 kilovolts, les temps de pose de l'ordre de une à quelques secondes pour l'enregistrement sur papier Kodak Velox.

A. *Paraffine*. — Les cristaux orthorhombiques orientés, formés dans ces conditions, fournissent des taches de diffraction qui proviennent toutes des plans de la zone $\{001\}$ (indices $h, k, 0$) : les diagrammes (fig. 1) donnent directement les longueurs des arêtes de la base du prisme orthorhombique ($a_1 = 7,30 \text{ \AA}$; $a_2 = 4,84 \text{ \AA}$).

B. *Acide stéarique*. — Lorsqu'on place perpendiculairement au pinceau d'électrons un film d'acide stéarique orienté sur l'eau, la direction des chaînes carbonées (axe c) n'est plus, comme pour la paraffine, parallèle à

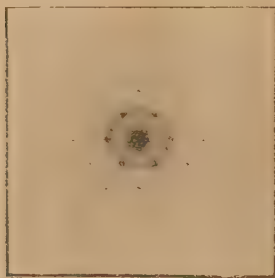


Fig. 1. — Cristal unique de Paraffine.

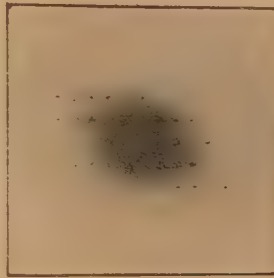


Fig. 2. — Acide Stéarique forme β .

ce pinceau, puisque nous avons dit au début que l'axe c était incliné sur le plan de base. Le faisceau primaire est alors sensiblement parallèle à une rangée $[hol]$ qui se trouve dans une direction presque normale à la base, et la figure de diffraction est produite par réflexion sur les plans appartenant à cette zone $[hol]$.

Dans ce cas, parmi tous les plans parallèles à la chaîne carbonée, seul le plan (010) , qui est normal au plan de base, peut donner lieu à des réflexions. Celles-ci fournissent les deux points les plus intenses du diagramme : tous les autres points, qui proviennent de réflexions sur des plans qui ne sont pas parallèles à la direction de la chaîne, sont en général moins intenses que les premiers (voir fig. 2).

L'étude des clichés permet de mettre immédiatement en évidence la présence dans la même préparation des deux formes polymorphiques α et β , qui ont par suite de l'inclinaison de la chaîne carbonée des paramètres différents dans le plan de base. Ce sont surtout les positions des fortes taches (020) qui permettent de distinguer facilement entre les deux formes.

La finesse des taches obtenues se prête très bien à la mesure des périodes d'identité a et b dans le plan de base (001) . Pour calculer ces paramètres,

il est commode d'interpréter l'image de diffraction comme provenant d'un réseau à deux dimensions constitué par les atomes contenus dans le plan (001); la considération du réseau à trois dimensions n'étant en effet utile que pour l'explication des intensités, comme on l'a vu un peu plus haut.

Toutes nos expériences ont été faites à la tension de 40 kilovolts mesurée à l'électromètre de Schröder et Starke.

On trouve ainsi :

Acide stéarique α	$a = 9,15 \text{ \AA}$	$b = 4,85 \text{ \AA}$
Acide stéarique β	$a = 5,46 \text{ \AA}$	$b = 7,30 \text{ \AA}$

ces valeurs sont inférieures d'environ 2 pour 100 à celles données par les rayons X : ceci provient probablement d'une indication un peu trop élevée du voltmètre électrostatique.

Nous avons observé une fois *un autre type de diagramme*, pour lequel on a trouvé les périodes d'identité suivantes : $a = 7,30 \text{ \AA}$; $b = 5,02 \text{ \AA}$. Il est possible qu'il s'agisse là de la troisième modification γ de l'acide stéarique, signalée par Piper.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Confrontation avec l'expérience de la théorie de la dispersion dans le domaine hertzien*. Note de MM. **PIERRE GIRARD** et **P. ABADIE**, présentée par M. Jean Perrin.

Dans une Note antérieure ⁽¹⁾, nous avons donné les valeurs expérimentales de ε' et de $\varepsilon''/\varepsilon'$ pour dix corps polaires à la température de 20°. En se rapportant aux courbes publiées on peut voir que pour ε' les points expérimentaux jalonnent les courbes théoriques calculées soit à partir de la formule de Drude

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\infty}}{1 + A^2 \omega^2},$$

où le terme A est le coefficient d'amortissement de l'oscillation moléculaire caractéristique, soit à partir de l'équation de Debye qui explicite le terme A et rend compte de l'effet de température. Si l'on se rapporte aux valeurs de a (rayon de la molécule) calculées comme il a été dit dans la Note antérieure ⁽¹⁾ on voit que le désaccord de ces valeurs avec les valeurs

(1) *Comptes rendus*, 193, 1932, p. 119.

de a dans la théorie cinétique conduit à penser que la viscosité et le volume moléculaire cinétique ne sont pas les seuls facteurs dont dépend la localisation de la courbe de dispersion dans la gamme de fréquences comme l'implique la théorie de Debye développée à partir de la relation de Clausius Mossotti et des hypothèses qu'elle implique.

Appelons volume de rotation le volume déduit de a tel que nous l'avons calculé pour obtenir l'accord avec les points expérimentaux. Le rapport du volume moléculaire obtenu en partant de la masse moléculaire, de la densité et de N , au volume de rotation mesurera l'écart entre la théorie de Debye et les données de l'expérience. Voici les valeurs de ce rapport pour les corps étudiés. En ce qui concerne l'eau, nous nous sommes basés sur la donnée expérimentale que pour $\lambda = 17^{\text{cm}}$ la valeur de la C. D. diffère de ϵ_1 de moins de 3 pour 100.

Alcool <i>n</i> -propylique	1,5
» <i>i</i> -propylique.....	1,9
» <i>n</i> -butylique.....	1,3
» <i>i</i> -butylique.....	1,4
» <i>n</i> -amylique.....	1,3
» <i>i</i> -amylique.....	1,4
ℓ. Dichlorhydrine symétrique.....	16
Dichlorhydrine dissymétrique.....	18,5
Glycol	93
Glycérine	530
Eau	>21

En ce qui concerne les alcools, nos résultats sont sensiblement d'accord avec ceux de Mizushima ⁽¹⁾ qui expérimentait à des températures et à des longueurs d'onde différentes des nôtres. Pour ces corps, le désaccord entre la théorie et l'expérience oscille entre 30 et 90 pour 100. Ce désaccord qui sans être énorme est déjà sensible apparaît frappant dans le cas des alcools propyliques dont les courbes de dispersion sont nettement distinctes et qui cependant ont à peu près la même viscosité, le même rayon cinétique et exactement le même ϵ_1 . On voit ici apparaître la nécessité d'introduire dans une théorie de la dispersion un facteur de configuration : forme géométrique à laquelle on ramène la molécule et répartition des charges électriques à l'intérieur de cette molécule dont dépendra l'orientation du moment permanent.

(1) *Scientif. Papers Inst. Physic. Chem. Research*, 9, 1928, p. 209-231.

Mais le désaccord apparaît beaucoup plus considérable pour les dichlorhydrines, le glycol, la glycérine et l'eau. Pour la glycérine il est particulièrement grand. D'ailleurs pour ce corps, les points expérimentaux s'écartent assez de la courbe théorique. La viscosité ne semble pas suffire à expliquer ce désaccord. En tout cas, comme nous venons de le dire, en ce qui concerne les alcools propylique normal, isobutylique et amylique normal, malgré la grande différence des températures et par suite des viscosités, nos résultats et ceux de Mizushima concordent. De toute façon, il reste à expliquer que les valeurs que nous avons été conduits à donner à α dans le calcul de la courbe de dispersion sont pour ces corps extrêmement inférieures aux valeurs données par la théorie cinétique. M. Francis Perrin nous fait remarquer que, dans les cas que nous avons étudiés, les molécules pour lesquelles la théorie de Debye (réserve faite du facteur de configuration et de l'orientation du moment) apparaît acceptable ne renferment qu'une seule fonction où se localise le moment permanent; au contraire, les molécules pour lesquelles le désaccord est considérable renferment plusieurs fonctions de cette sorte.

En ce qui concerne $\varepsilon''/\varepsilon'$, les valeurs expérimentales sont en général sensiblement inférieures aux valeurs théoriques surtout au voisinage des maxima. Cependant des mesures faites sur des solutions conductrices que nous publierons plus tard nous ont montré un bon accord entre les valeurs d'absorption calculées à partir des données expérimentales et les valeurs de la conductivité mesurée en basse fréquence. Il est possible qu'en ce qui concerne les courbes $\varepsilon''/\varepsilon'$ pour certaines molécules, la multiplication des points expérimentaux nous conduisent à admettre l'existence de plusieurs maxima correspondant à l'existence de différentes sortes de dipôles ou de plusieurs constantes de temps de relaxation.

La nécessité paraît en somme établie de perfectionner la déjà remarquable théorie de Debye en y introduisant de façon que l'expérience nous permettra peut-être de préciser, un facteur représentatif de la constitution moléculaire.

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Biréfringence magnétique de sels de terres rares en solution aqueuse*. Note de M. Ch. HAENNY, présentée par M. G. Urbain.

Des sels de plusieurs éléments du groupe des terres rares présentent, en solution aqueuse, des biréfringences magnétiques facilement mesurables,

tout aussi grandes que celles que j'ai indiquées à propos du nitrate céreux. Cette étude a été faite à Bellevue, dans le champ du grand électro-aimant de l'Académie des Sciences, en utilisant un dispositif déjà décrit ⁽¹⁾. Dans quelques cas, je me suis servi des pièces polaires en coin de 61^{mm} de diamètre ⁽²⁾, au lieu de celles de 25^{cm} dont j'avais exclusivement fait usage dans les précédentes recherches sur le cérium. On réduit de cette manière la longueur de l'entrefer, ce qui permet de travailler avec de petites quantités de solution dans des champs magnétiques plus intenses.

Ces mesures ont généralement été effectuées sur des solutions de nitrates en raison de leur grande solubilité dans l'eau. Les solutions préparées à partir des oxydes de terres rares contenaient de l'acide nitrique libre. Je me suis assuré plusieurs fois que les biréfringences magnétiques mesurées étaient bien un effet du sel dissous. J'ai, en particulier, pu constater que des filtrations répétées sur manchons de collodion ne modifiaient pas les valeurs des biréfringences observées dans le champ magnétique.

Les valeurs b , données ci-dessous, sont les biréfringences des solutions pour la radiation verte du mercure ($\lambda = 546\text{m}\mu$), rapportées à celle du nitrobenzène prise égale à 100 dans les mêmes conditions.

Numéros atomiques. Éléments des terres rares.	Sels dissous.	Concentrations gr. d'oxyde M^2O^3 extrait de 1 ^{cm} ³ .	$t^\circ\text{C.}$	b .
57 La.....	nitrate	sol. saturée	—	non mesurable
58 Ce.....	nitrate céreux	0,603 de CeO^2	21,0	—59,52
59 Pr.....	nitrate	0,425	18,0	—16,07
60 Nd.....	nitrate double Nd, Mg	sol. saturée	—	non mesurable
62 Sm.....	nitrate	0,43	17,8	— 3,99
63 Eu.....	»	0,113	17,5	+ 3,11
64 Gd.....	chlorure	sol. saturée	—	très faible
65 Tb.....	nitrate	0,125	16,8	—46,36
66 Dy.....	»	0,101	16	— 4,55
67 Ho.....	»	0,086	16	—27,99
68 Er.....	»	0,090	19,5	+13,82
70 Yb.....	»	0,24	17	+53,48

En outre, pour l'yttrium, qui appartient au même groupe du système périodique, et qui se trouve fréquemment mélangé aux terres rares pro-

(1) C. HAENNY, *Comptes rendus*, 1931, p. 931.

(2) A. COTTON et G. DUPOUY, *ibid.*, 1930, p. 544 et 602.

prement dites, la solution aqueuse saturée du chlorure ne donne qu'une biréfringence magnétique très faible.

J'ai été conduit à attribuer au nitrate d'erbium, en solution aqueuse, une biréfringence magnétique positive, telle que l'avait déjà signalée Elias ⁽¹⁾. J'avais tout d'abord trouvé, l'an dernier, pour un échantillon, un effet de ce signe et pour un autre, d'origine commerciale, contenant d'autres terres rares, un effet négatif dont la valeur s'accorde avec celle qui a été publiée depuis par Chinchalkar ⁽²⁾.

J'ai repris l'étude de plusieurs échantillons plus purs pour lesquels j'ai toujours observé des biréfringences magnétiques positives. Il faut admettre que le nitrate d'erbium lui-même est doué en solution aqueuse d'une biréfringence magnétique positive, les valeurs négatives obtenues s'expliquant par la présence d'autres terres rares telles que le holmium qui présente dans ces conditions une biréfringence magnétique négative assez forte.

Une autre solution aqueuse d'un sel diamagnétique, le nitrate de thorium, qui n'appartient plus à la série des terres rares, présente également une biréfringence magnétique négative assez importante pour être facilement étudiée.

Comme on voit, les nitrates de terres rares peuvent donner lieu à des biréfringences magnétiques des deux espèces : positives ou négatives.

La grandeur de cet effet Cotton-Mouton observé dans le cas des électrolytes paramagnétiques, n'est pas en relation simple avec la valeur du moment magnétique atomique. Des solutions de sels fortement paramagnétiques, tels que ceux du gadolinium, de l'euporium ou du dysprosium, par exemple, ne possèdent que des biréfringences magnétiques faibles.

Les biréfringences magnétiques des solutions des nitrates de terbium ou d'ytterbium mesurées dans ces conditions, sont proportionnelles au carré du champ, de la même manière que l'ont établi MM. Cotton et Mouton pour les liquides purs diamagnétiques.

(1) ELIAS, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **12**, 1910, p. 955.

(2) S. W. CHINCHALKAR, *The Indian Journal of Physics*, **6**, 1931, p. 581.

OPTIQUE. — *Méthode pour l'étude de la soudure et de la dilatation des verres. Compensateur de biréfringence.* Note (1) de M. **PIERRE TARBÉS**, présentée par M. A. Cotton.

Lorsqu'on soude ensemble deux verres différents, ou un verre à un métal, la différence de dilatation soumet le verre à des efforts internes. Or la limite élastique peut être dépassée sans que la rupture soit immédiate : elle peut être retardée de plusieurs mois. Il est donc utile d'apprécier à l'avance la sécurité d'un tel joint. C'est le but du procédé suivant qui donne en outre les indications précises sur les dilatations relatives des éléments du joint.

Principe. — La méthode consiste à mesurer par la biréfringence qu'ils produisent les efforts développés dans une éprouvette de soudure. L'éprouvette est réalisée en soudant au chalumeau les deux verres façonnés en baguettes cylindriques, la surface de séparation étant laissée bien plane. On recuit pour éviter la trempe. Les efforts résultants des contractions inégales donnent naissance à des biréfringences rayonnantes, de sens opposés de part et d'autre de la soudure.

Mesure. — L'éprouvette est examinée entre nicols croisés dans une direction parallèle à la surface de séparation des deux verres. On mesure la biréfringence apparente au niveau de la soudure, au centre de l'éprouvette. Il suffit pour cela de repérer la teinte de polarisation chromatique obtenue à l'aide d'une lame à teinte sensible. Pour des mesures plus précises on utilise un compensateur de biréfringence. Une étude expérimentale permet de relier les valeurs obtenues à la sécurité des soudures. Les valeurs maximum ainsi trouvées sont, pour des éprouvettes de 5^{mm} de diamètre : 0,5 à 0,6 λ ($\lambda = 5650 \text{ \AA}$) pour les verres usuels ; 0,8 λ pour certains borosilicates ; 0,2 à 0,3 λ pour le cristal.

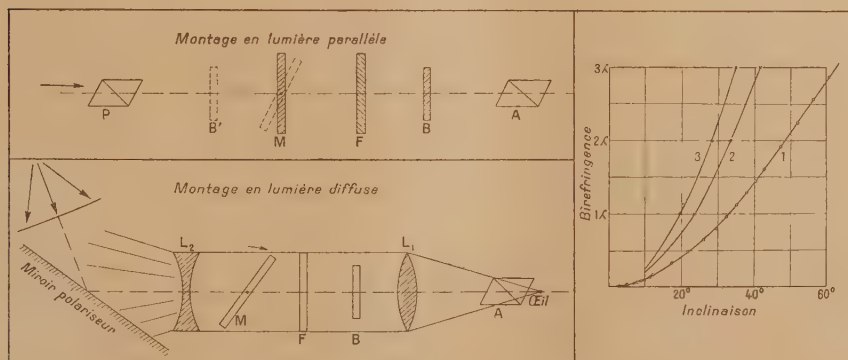
Cas d'un métal. — Pour la soudure verre-métal, les éprouvettes sont constituées en enrobant une tige cylindrique de métal d'une couche régulière de verre. L'éprouvette est examinée (immergée), perpendiculairement à la tige.

Précision. — Dans le cas de l'éprouvette de soudure, si le diamètre est assuré à $\pm 0^{\text{mm}},2$ près, et si la surface de séparation apparaît bien plane,

(1) Séance du 4 juillet 1932.

les écarts de mesure ne dépassent pas $0,05\lambda$ ($0,07$ à $0,08\lambda$ tout au plus, pour certains verres), précision satisfaisante car deux verres commercialement identiques, donnent souvent, associés entre eux des biréfringences de $0,20\lambda$. On peut augmenter la précision en rectifiant les éprouvettes par rodage.

Comparaison des dilatations. — La valeur des biréfringences dépend de plusieurs facteurs : dilatation, élasticité, etc., mais leur *sens* ne dépend que des valeurs relatives des dilatations des deux verres. Examiné, comme indiqué plus haut, le verre le plus dilatable des deux est celui où la vibration lente est parallèle à la surface de soudure (au moins pour les verres de soufflage). L'examen en polarisation chromatique permet donc de classer les verres l'un par rapport à l'autre. On décèle ainsi des différences de coefficients de dilatation inférieures à 2.10^{-8} , résultat péniblement atteint au dilatomètre.



La valeur de la biréfringence, sans constituer une mesure, donne une indication quantitative sur la différence des dilatations. En comparant à une gamme de verres ou métaux étalons, on peut avoir rapidement une idée précise de la dilatation de l'échantillon, plusieurs dizaines d'essais demandant moins de temps qu'une seule mesure dilatométrique. On peut même espérer pouvoir relier la différence de dilatation à la valeur des biréfringences : nous n'avons encore réalisé que quelques essais dans ce sens.

Compensateur utilisé. — Il est constitué par deux lames de mica identiques M et F (voir la figure). La lame M peut tourner autour d'une de ses lignes neutres, perpendiculaire au plan de figure. Un tambour mesure sa

rotation. F est fixe et perpendiculaire au plan de figure. Les deux lames sont croisées, donc lorsque M est parallèle à F, la biréfringence est nulle. En inclinant M sa biréfringence augmente par suite de la plus grande épaisseur traversée par la lumière, et surtout par suite de la variation de direction des rayons dans le mica. L'axe de rotation est la ligne neutre qui contient les traces des axes optiques. L'ensemble acquiert donc une biréfringence uniforme dans tout le champ et croissant avec l'inclinaison. On compense ainsi la biréfringence à mesurer placée en B ou B'. L'appareil est gradué par étalonnage car le phénomène est compliqué par les réflexions multiples et la polarisation par réflexion sur les faces.

Précision du compensateur. — Avec le mica utilisé et des lames d'une onde (5750Å), on mesure jusqu'à 3 ondes pour une inclinaison de 60° . La limite inférieure de mesure est de $0,015$ à $0,02\lambda$; les erreurs sont inférieures à $\pm 0,02\lambda$ dans toute l'échelle. La figure montre à droite les courbes d'étalonnages avec des lames 1, 2 et 3 ondes. L'appareil est d'une grande simplicité de construction et peut mesurer de grandes biréfringences.

OPTIQUE. — *Sur la polarisation des bandes de fluorescence de la vapeur de cadmium.* Note de M. **LEONARD SOSNOWSKI**, présentée par M. M. de Broglie.

M. Kapuściński a observé dans la vapeur de cadmium une fluorescence de raies, qui consiste dans l'émission des raies intenses de la lumière excitatrice, situées dans la région des bandes continues d'absorption (¹). Afin de préciser les conditions de cette réémission, j'ai étudié la polarisation de la lumière de fluorescence du cadmium excitée soit par de la lumière polarisée rectilignement, soit par de la lumière non polarisée.

A l'aide d'un prisme de Wollaston, j'ai obtenu deux images, polarisées à angle droit, du faisceau de fluorescence. Ces images ont été projetées sur la fente d'un spectrographe à optique de quartz.

Pour comparer les intensités, il a été nécessaire d'introduire des corrections dues à l'affaiblissement inégal des deux faisceaux par le système optique.

Pour déterminer le degré d'une polarisation faible, cette méthode s'est

(¹) KAPUŚCIŃSKI, *Nature*, 116, 1925, p. 863.

montrée trop peu précise et j'ai employé ensuite comme analyseur une lame de Savart, jointe à un prisme de Wollaston. Le dispositif optique était monté de manière que les franges d'interférence soient perpendiculaires à la fente du spectrographe; le degré de polarisation était déterminé par une méthode de compensation au moyen d'une plaque de quartz. On observait toujours dans la direction perpendiculaire à celle du faisceau excitateur (faiblement convergent).

Les étincelles de Cd, Zn et Al ont servi comme sources de lumière excitatrice; celle-ci était polarisée au moyen d'un prisme de Glan.

Le tube de silice, contenant la vapeur saturante de Cd, était muni de deux appendices d'une forme spéciale pour éviter la diffusion de la lumière sur les parois.

On a pu constater, que les bandes de Van der Lingén sont polarisées partiellement. Ces bandes, s'étendant de 2260 U. A. jusqu'à 3050 U. A., présentent dans le domaine 2450-3050 U. A. des fluctuations d'intensité bien connues.

Le plan de polarisation partielle est déterminé par la direction d'observation et par celle du faisceau excitateur. Le maximum de polarisation est obtenu lorsque le vecteur électrique de la lumière excitatrice est perpendiculaire à ce plan. Dans ce cas, le degré de polarisation P atteint la valeur de 11 pour 100, pour une excitation par l'étincelle de cadmium $P = (J' - J'') / (J' + J'')$, où J' est l'intensité de la composante maxima et J'' celle de la composante minima.

Dans le cas de l'excitation au moyen de la lumière non polarisée, P est égal à 5 $\frac{1}{2}$ pour 100.

Entre les limites de température de 560°C. à 800°C. (pressions de vapeur s'échelonnant de 40 à 100^{mm} de mercure), on n'a constaté aucun changement dans la valeur de P ; la précision était de 1 pour 100 environ.

Ce résultat est intéressant vu que jusqu'à présent on n'a pas observé de polarisation dans les bandes de fluctuations. Dans le cas de la vapeur de Cd, cette polarisation semblait peu probable, car, dans l'émission, les chocs jouent certainement un rôle important. Du fait, que la lumière monochromatique excite des bandes⁽¹⁾, on peut déduire qu'une molécule excitée doit être soumise à plusieurs chocs. En prenant les valeurs des diamètres de molécules données par la théorie cinétique, on trouve qu'à 800°C. la durée

(1) KAPUŚCIŃSKI, *C. R. des séances de Soc. Pol. Phys.*, 8, 1927, p. 5.

du libre parcours moyen est 3.10^{-10} sec: ce qui paraît sensiblement plus faible que la vie moyenne de la molécule excitée.

A l'inverse des faits observés pour les bandes résolubles, le nombre de chocs n'influence pas le degré de polarisation dans des limites assez larges. Toutefois, il n'est pas impossible que déjà pour une pression de 40^{mm} de mercure la dépolarisation due à ces chocs soit assez forte et qu'elle n'augmente que très lentement avec la pression.

Dans les bandes de la fluorescence visible, je n'ai pu constater aucune trace de polarisation.

Il faut constater, que les raies dites de réémission (par exemple les raies d'étincelles de Cd 2573 U. A. et 2749 U. A.) ne sont pas plus fortement polarisées que les bandes voisines. Ce fait montre que l'origine de leur émission est commune. Ceci paraît exclure la possibilité d'expliquer leur réémission par la diffusion de Rayleigh de la lumière dans la vapeur de Cd (¹).

PHOTO-ÉLECTRICITÉ. — *Sur un nouveau phénomène photo-électrique.*

Note de M. Q. MAJORANA, transmise par M. A. Cotton.

Ce phénomène a été constaté en se servant de pellicules métalliques obtenues par divers procédés et fixées sur des lames de verre. Les métaux avec lesquels on a expérimenté sont Ag, Au, Pt, Sn, Al, Zn. L'épaisseur des pellicules, par suite du procédé employé dans leur fabrication, a varié d'un métal à l'autre, entre 20 et 100 μ environ. Pour Ag, Au, Pt, il a été possible d'expérimenter avec les épaisseurs les plus petites.

Ces pellicules ont une forme rectangulaire ($1^{\text{cm}} \times 5^{\text{cm}}$). Dans la pellicule est envoyé un courant sous une tension de 2 à 16 volts: ce courant traverse le primaire d'un transformateur de modulation dont le secondaire est connecté avec la grille et le filament de la première lampe d'un groupe amplificateur à quatre lampes (coeff. d'amplific. environ 100.000). L'intensité de ce courant est de l'ordre de 1 ampère,

On fait tomber sur la pellicule un faisceau intense de lumière provenant d'un arc à mercure (300 watts), ou d'une lampe à incandescence (500 watts); pour cela on se sert de lentilles en quartz ou en verre. Le rayon, avant de tomber sur la pellicule, est interrompu périodiquement par un disque tour-

(¹) KAPUŚCIŃSKI, *ZS. f. Phys.*, 73, 1931, p. 132.

nant percé de trous ; la fréquence d'interruption est de 5 à 600 périodes par seconde.

Dans ces conditions, on entend au téléphone le son correspondant à la vitesse de rotation du disque, si la pellicule est en Ag, Au, Pt, Sn. Pour chaque métal, l'intensité varie suivant qu'on prend comme source l'arc au mercure ou la lampe à incandescence. Sauf pour Ag, l'intensité est plus grande avec cette dernière source. On peut indiquer en général que pour une source et un métal donnés, l'intensité du son est d'autant plus grande que la pellicule est plus mince. Naturellement pour des pellicules extrêmement minces obtenues par voie chimique ou cathodique, l'épaisseur de la pellicule doit dépasser une certaine limite (10 ou 15 μ) si l'on veut éviter des craquements au téléphone.

Pour Ag, si l'on se sert de la lampe à mercure et de lentilles en quartz, le son s'éteint presque complètement par l'interposition d'une lame de verre ordinaire ; l'effet semble donc presque totalement dû à des radiations ultraviolettes de longueurs d'onde inférieures à 3000 Å. Si l'on emploie toujours avec Ag, la lampe à incandescence et des lentilles en verre, le son initial a encore une bonne intensité ; naturellement il ne s'affaiblit presque plus par l'interposition de la lame en verre.

Pour Au, l'intensité du son est beaucoup plus forte avec la lampe à incandescence qu'avec l'arc à mercure. Dans ce dernier cas, l'interposition de la lame en verre l'affaiblit un peu. Les métaux Pt, Sn se comportent comme l'or, toutefois les sons au téléphone sont un peu plus faibles.

Si l'on fait déposer sur les pellicules du noir de fumée, l'effet au téléphone augmente beaucoup. Pour une pellicule de Ag ainsi enfumée et avec l'arc à mercure, on provoque encore un remarquable affaiblissement du son par l'interposition de la lame en verre.

Dans tous les cas tout effet disparaît si l'on supprime la f. e. m. dans le circuit du primaire du transformateur modulateur.

Pour Al, Zn, on n'a constaté aucun effet.

Il résulte de ce qui précède que l'effet observé provient d'une variation de conductibilité du métal sous l'action de la lumière. Mais quel est le sens de cette variation, et correspond-elle à une action directe ou indirecte de la lumière ?

Pour répondre à la première question, on dispose, parallèlement à une résistance insérée dans le circuit du transformateur, la résistance d'un jet à mercure de 0^{mm},3 de diamètre, qui va battre sur le bord taillé en sinussoïde d'une roue de cuivre solidaire du disque tournant et portant autant

de parties saillantes qu'il y a de trous dans le disque. Lorsque l'appareil tourne, la longueur totale du jet de mercure oscille entre 1 et 3^{mm}, à cela correspond une variation de résistance, dans le circuit du transformateur, de l'ordre du dix-millième de ohm. En outre, on peut régler la position angulaire du jet par rapport aux trous de la roue. On comprend que l'on puisse, avec ces différents réglages, obtenir une pulsation de résistance du circuit égale et opposée à celle provoquée par la lumière et constater par suite la disparition du son au téléphone.

Par l'examen stroboscopique du jet de mercure, on trouve que dans toutes les expériences *la lumière provoque une augmentation de résistance dans les métaux frappés par elle*; cette augmentation est, dans mes expériences, comprise entre 1/10 000 et 1/100 000 de la résistance de la pellicule métallique.

Pour répondre à la seconde question, on a cherché si cette augmentation est due à un effet calorifique de la lumière. La pellicule est fortement adhérente au verre, et par conséquent elle doit présenter une inertie calorifique remarquable: d'autre part, on ne peut guère s'expliquer de la sorte, la sensibilité de l'argent aux radiations ultraviolettes. Cependant j'ai répété les mêmes expériences, pour Ag et Pt, en plaçant les pellicules avec les lames de verre qui les supportent dans des tuyaux en quartz, dans lesquels on pouvait faire circuler de l'eau froide. Le phénomène se manifeste encore, peut-être un peu affaibli, dans le cas de Ag. Mais en tout cas, il n'y a pas de différence dans l'intensité sonore au téléphone que l'eau soit en mouvement ou non.

Il semble donc que l'effet ne soit pas lié (du moins nécessairement) à des variations de température des métaux expérimentés; il y a lieu, par conséquent, d'admettre une action directe de la lumière sur leur conductibilité électrique.

RAYONS X. — *Une nouvelle méthode d'analyse des poudres cristallines par les rayons X, utilisant un monochromateur à cristal courbe.* Note (1) de M^{lle} Y. CAUCHOIS, présentée par M. Jean Perrin.

L'analyse des structures des poudres cristallines par les rayons X, ainsi que l'étude de la diffraction des rayons X dans les liquides

(1) Séance du 11 juillet 1932.

(méthode de Debye-Sherrer et ses variantes), supposent l'emploi d'un rayonnement incident monochromatique. On s'est longtemps contenté d'une filtration du rayonnement global à travers un écran convenable, suivant la technique usuelle; mais, si l'on veut épurer les diagrammes, il faut avoir recours à une réflexion cristalline préalable. Or la méthode du cristal courbe utilisé par transmission (4) permet très simplement de concentrer sur une zone focale étroite un rayonnement X monochromatique

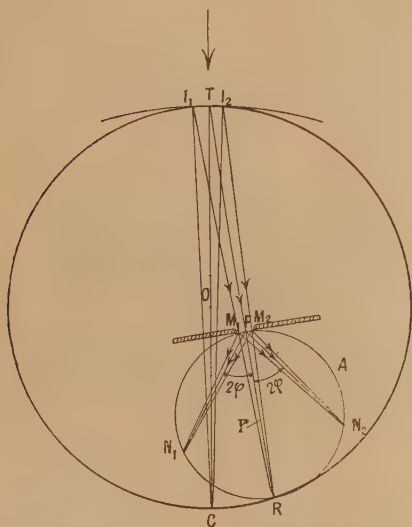


Fig. 1.

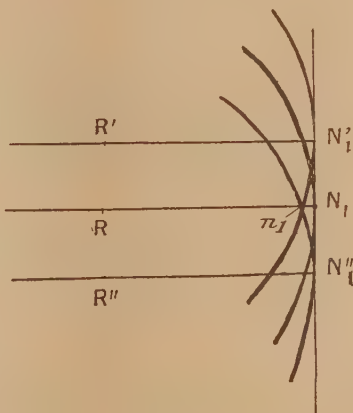


Fig. 1.

intense; il peut être isolé par une fente (*fig. 1*) dont la largeur et la position déterminent le degré de son monochromatisme. Ce faisceau monochromatique convergent est utilisable, en particulier, avec un bon rendement, pour l'analyse des poudres suivant l'arrangement représenté figure 1. L'arc I_1TI_2 du cercle C représente la portion utile du cristal courbe; le cercle O de diamètre CT est le cercle de focalisation; le faisceau convergent TR, isolé par la fente F, traverse la préparation cristalline disposée sur l'arc M_1FM_2 du cercle Γ de diamètre FR. Les deux faisceaux réfléchis par les microcristaux pour un angle de Bragg déterminé possible φ , symétriques par rapport à la droite TFR, convergent aux points N_1 et N_2 tels

(¹) Y. CAUCHOIS, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 362 et 1479.

que $\widehat{N_1FR} = \widehat{RFN_2} = 2\varphi$. Le film photographique est enroulé suivant le cylindre de section droite Γ .

Dans cet arrangement « symétrique » il est possible d'atteindre tous les angles φ compris entre 0 et 45° environ. La longueur de l'arc N_1N_2 donne φ d'après

$$\widehat{N_1N_2} = 8\varphi r$$

où r est le rayon du cercle Γ .

Après déroulement du film une figure d'interférence affecte, par suite de la hauteur de la fente F , normale au plan de figure, la forme connue représentée figure 2; elle tourne sa concavité vers la tache directe et tangente la génératrice N_1N_1' au point N_1 . Les raies s'affinent et leur courbure diminue à mesure que φ augmente et tend vers 45° . Largeur et courbure ne gênent

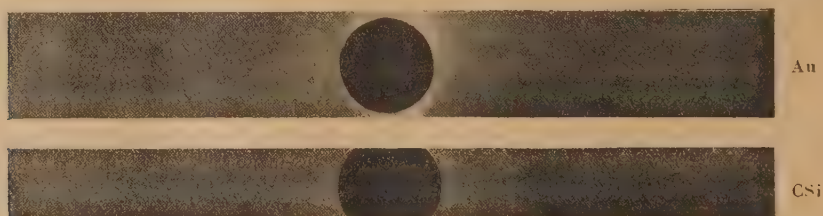


Fig. 3.

en rien la lecture des diagrammes puisqu'il suffit de pointer successivement les tangentes $N_1'N_1''$ et $N_2'N_2''$ pour obtenir $8\varphi r$.

L'épaisseur de la préparation entraîne également un élargissement des images; mais il suffit de remarquer qu'une épaisseur présente vers l'intérieur du cercle Γ produit un étalement à partir des génératrices vers la tache directe et n'intervient pas dans les pointages.

La raie spectrale formée en R n'est pas infiniment mince mais présente un bord net vers le centre C ; il s'ensuit un étalement de N_1 vers R donc sans conséquence, mais de N_2 vers A dont il faudrait tenir compte pour des mesures très fines; d'ailleurs la largeur de la zone focale R reste toujours très faible. En outre, la correction correspondante serait éliminée si l'on pouvait pointer le bord net de la raie R , qu'un arrangement simple permettrait d'enregistrer pendant un temps court sur la région correspondante du film normalement protégée pendant la pose totale. Cette remarque prendrait une importance particulière dans le cas où l'on disposerait la chambre l'

assymétriquement par rapport à TR afin d'atteindre des angles de Bragg supérieurs à 45° ; φ serait donné par $N, R = 4\varphi r$.

Un monochromateur à cristal courbe est tout indiqué pour être associé aux chambres de Bohlin ⁽¹⁾ qui utilisent la réflexion d'un faisceau divergent.

La méthode décrite présente, outre l'intérêt de la double focalisation du rayonnement incident et des faisceaux réfléchis, d'où un bon rendement et une grande netteté des images, l'avantage d'une excitation monochromatique. La mesure des diagrammes est simple et directe, et l'on n'a pas à recourir à l'emploi de repères auxiliaires sur le film, que nécessite la méthode de Bohlin.

La figure 3 reproduit deux clichés obtenus par cette méthode à l'aide du rayonnement K α du molybdène sur des cristaux d'or et de carborundum.

RAYONS X. — *Étude expérimentale de l'absorption partielle des rayons X.*

Note ⁽²⁾ de M. **HORIA HULUBEI**, présentée par M. Jean Perrin.

On trouve dans la littérature une série de recherches provoquées par les expériences de B. B. Ray ⁽³⁾. Un faisceau de rayons X monochromatiques est analysé dans la direction même de sa propagation après passage à travers un absorbant.

L'auteur trouve, en plus de la fréquence initiale ν , d'autres fréquences ν' , telles que $\nu' = \nu - \nu_e$, où ν_e est donnée par les niveaux K des éléments absorbants. Ce phénomène serait, d'après B. B. Ray, le correspondant de l'effet Raman pour l'atome, l'interaction ayant lieu entre le quantum incident et les électrons liés de l'atome; mais alors que pour l'effet Raman commun la diffusion se fait dans toutes les directions, dans l'effet Ray l'électron recevrait une partie de l'énergie et de l'impulsion du quantum incident, sans changement de direction, ce dernier continuant son chemin avec l'énergie initiale diminuée de celle nécessaire à l'excitation de l'atome. B. B. Ray suppose aussi que si une interaction de la lumière avec les électrons de valence ou avec le système électronique d'une molécule n'a pas

⁽¹⁾ H. BOHLIN, *Ann. de Phys.*, 4^e série, 61, 1920, p. 421.

⁽²⁾ Séance du 11 juillet 1932.

⁽³⁾ B. B. RAY, *Nature*, 125, 1930, p. 746; 125, 1930, p. 856; 126, 1930, p. 399; *Zts. f. Phys.*, 66, 1930, p. 261.

encore pu être observée, c'est probablement parce que l'on n'a pas analysé le rayonnement dans la direction même de propagation du faisceau incident.

Il semble de première importance d'avoir une confirmation du phénomène, avant d'essayer de le comprendre et de le coordonner avec les autres phénomènes analogues : effet photo-électrique, diffusion ordinaire et diffusion Compton, effet Raman.

Un certain nombre d'expérimentateurs ⁽¹⁾ ont essayé, sans succès, de répéter ces expériences ; par contre, Majumdar R. C. ⁽²⁾, Bhargava S. ⁽³⁾, Bhargava S. et Mukerjee J. ⁽⁴⁾, les ont appuyées et en ont donné confirmation.

J'ai moi-même repris ces expériences.

La source de rayonnement était un tube à anticathode de molybdène fonctionnant sous 40 à 50 kV., et 10 à 20 mA. ; les absorbants employés ont été le carbone sous forme de noir de fumée, l'aluminium en plaques, le bore en poudre. L'analyse spectrale a été faite par transmission du faisceau non canalisé à travers un mica courbé (rayon 20^{cm}) ⁽⁵⁾.

L'absorbant a toujours été placé devant la fente large (2^{cm}) qui délimitait le faisceau tombant sur le cristal, et à environ 20^{cm} de ce dernier.

L'épaisseur de l'absorbant était choisie en tenant compte des considérations suivantes : il s'agit d'obtenir à la sortie de l'absorbant, le maximum d'intensité pour le rayonnement modifié, s'il existe. Un calcul simple montre que l'épaisseur d la plus avantageuse, à donner à l'absorbant, s'exprime, en première approximation, par :

$$d = \frac{1}{\mu} - \frac{\Delta\mu}{2\mu^2} \text{ cm.}$$

où μ est le coefficient d'absorption du rayonnement primaire et $\Delta\mu$ la variation de ce coefficient lorsque l'on passe de la longueur d'onde excitatrice à la longueur d'onde modifiée que l'on s'attend à trouver. On peut calculer $\Delta\mu$

⁽¹⁾ I. M. CORK, *Nature*, **127**, 1931, p. 426; *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 153; G. A. LINDSAY, *Nature*, **127**, 1931, p. 305; VAN DER TUUK, *Naturwiss.*, **19**, 1931, p. 308; O. BERG et W. ERNST, *Naturwiss.*, **19**, 1931, p. 401; M. BÖTZKES, *Zts. f. Phys.*, **71**, 1931, p. 151; A. J. ALICHANOW et L. A. ARZIMOVIC, *Zts. f. Phys.*, **69**, 1931, p. 853.

⁽²⁾ R. C. MAJUMDAR, *Nature*, **126**, 1930, p. 398; **127**, 1931, p. 92.

⁽³⁾ S. BHARGAVA, *Nature*, **126**, 1930, p. 398.

⁽⁴⁾ S. BHARGAVA et J. B. MUKERJEE, *Nature*, **127**, 1931, p. 273; **127**, 1931, p. 305.

⁽⁵⁾ Y. CAUCHOIS, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 362 et 1479.

avec une précision suffisante à l'aide de la relation bien connue d'Owen. À partir de cette valeur d on peut augmenter l'épaisseur de l'absorbant dans l'espoir d'affaiblir, par absorption, le fond continu, qui pourrait diminuer fâcheusement les contrastes des raies faibles; on est limité par des questions pratiques de temps de pose.

J'ai, en outre, appliqué au tube un potentiel assez élevé (40 à 50 kV, tension constante) pour augmenter le rapport des intensités de la raie caractéristique excitatrice et du fond continu de son voisinage, afin de faciliter la parution, sur les clichés, d'éventuelles raies modifiées.

Le spectrographe était complètement enfermé dans une boîte en plomb.

J'enregistrais, sur des régions différentes d'une même plaque, un spectre du rayonnement direct sans absorbant (pose longue), et deux spectres du rayonnement ayant traversé l'absorbant, pour une pose longue et une pose très courte.

De cette manière, je pouvais me rendre compte de l'intensité du rayonnement le plus faible, décelable dans les temps de pose employés, et comparer facilement les aspects du spectre avec et sans absorbant. Les temps de pose ont varié de 2 à 4 heures; des expositions plus prolongées, vu la luminosité du dispositif spectroscopique employé, n'auraient fait que noircir la plaque outre mesure, rendant ainsi plus difficile la lecture d'un rayonnement faible.

Des raies ayant une intensité 3500 à 4000 fois moindre que celle du faisceau monochromatique exciteur ayant traversé l'absorbant, auraient certainement pu être enregistrées sur mes clichés.

J'ai augmenté successivement l'épaisseur de chaque absorbant depuis la valeur optima d , jusqu'à $2d$ et même plus. J'ai aussi varié les temps d'exposition dans l'espoir de trouver la meilleure condition d'observation du rayonnement modifié.

Aucun de mes clichés n'a montré de raies du type de celles annoncées par Ray ou Majumdar.

Donc, dans les conditions expérimentales décrites plus haut, c'est-à-dire pour la raie $K\alpha$ du molybdène et pour le carbone, le bore et l'aluminium, comme absorbants, on ne trouve aucune indication d'un rayonnement correspondant à l'absorption partielle de B. B. Ray, au moins dans les limites de sensibilité de la méthode décrite ici.

Il resterait à essayer une excitation rigoureusement monochromatique puissante pour se mettre entièrement à l'abri du fond continu.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Émission de neutrons lents dans la radioactivité provoquée du glucinium*. Note de M. **PIERRE AUGER**, présentée par M. Jean Perrin.

1. Le rayonnement du glucinium bombardé par les rayons α du polonium ou du radon ⁽¹⁾ a été analysé dans un appareil à détente automatique contenant de l'hydrogène saturé de vapeur d'eau. Dans ce gaz les neutrons provoquent, par leurs chocs contre les noyaux d'hydrogène, la formation de rayons H dont la trajectoire peut être photographiée ⁽²⁾. Dans le présent travail j'ai fait une statistique des parcours et des directions des protons observés, de laquelle on peut tirer des conclusions approximatives sur la vitesse des neutrons qui les projettent.

2. Le résultat le plus apparent est la présence d'une grande proportion de trajectoires courtes, allant de 1^{mm} à quelques centimètres, qui ont pu être identifiées comme étant dues à des protons par la courbure dans un champ magnétique intense ⁽³⁾. Si l'on utilise les tables publiées par Blackett et Lees ⁽⁴⁾ on voit que ces parcours correspondent à des énergies cinétiques de 30 à 500 kilovolts-électrons. Comme ces protons sont souvent projetés dans des directions faisant de petits angles ($< 30^\circ$) avec la direction des neutrons, on peut admettre que ceux-ci ne possèdent pas des énergies cinétiques très supérieures. On serait donc en présence d'un groupe de neutrons lents, émis en proportion importante par le glucinium bombardé.

Il n'y a d'ailleurs guère de trajectoires intermédiaires entre les trajectoires courtes ($< 20^{\text{mm}}$) et celles qui correspondent aux rayons H de plusieurs dizaines de centimètres de parcours dans l'air, et dont les débuts se reconnaissent à la densité d'ionisation et à la présence de rayons δ .

3. Un second résultat est l'importance de la diffusion des neutrons par la matière qu'ils traversent. Deux séries d'expériences ont été faites, l'une dans laquelle la source et l'appareil à détentes étaient entourés presque entièrement d'une masse de cuivre pesant 100^{kg}, l'autre dans laquelle il n'y

(¹) Sources préparées par M. et M^{me} Joliot.

(²) I. CURIE et F. JOLIOT, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 876; PIERRE AUGER, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 877.

(³) J'ai déjà signalé ces trajectoires dans ma Note citée plus haut.

(⁴) BLACKETT et LEES, *Proc. Roy. Soc. London*, 134, 1932, p. 665.

avait dans le voisinage de la source que des parois de laiton de quelques millimètres d'épaisseur. Dans le premier cas on observe toujours beaucoup plus de trajectoires de protons que dans le second, avec les mêmes sources, malgré l'interposition entre la source et la chambre de plusieurs centimètres de métal, absents dans le second cas. Cela indique une très forte diffusion des neutrons par choc sur les atomes relativement lourds du cuivre, diffusion qui ne fait perdre aux neutrons que de faibles portions de leur énergie, mais les envoie dans toutes les directions, ce qui produit un effet de concentration dans la cavité de la masse diffusante que représente la chambre à détentes. Il est probable que c'est cette diffusion qui joue le rôle essentiel dans les effets d'absorption que déterminent les *écrans* interposés entre les sources et les appareils de mesure, et ceci surtout pour les neutrons lents ⁽¹⁾. La véritable absorption des neutrons exigerait la perte de presque toute leur énergie dans un choc, ou leur disparition par captation, qui représentent sans doute des phénomènes assez rares.

4. Les résultats peuvent se résumer ainsi :

Première série, avec diffuseur : 100 trajectoires de parcours $< 20^{\text{mm}}$ d'hydrogène; 73 trajectoires de parcours $> 20^{\text{mm}}$ d'hydrogène.

Densité maximum des trajectoires vers 4^{mm} de parcours.

Deuxième série, sans diffuseur : 16 trajectoires de parcours $> 20^{\text{mm}}$ d'hydrogène; 15 trajectoires de parcours $> 20^{\text{mm}}$ d'hydrogène.

Densité maximum des trajectoires vers 10^{mm} de parcours.

Compte tenu des nombres de photographies prises dans les deux séries, l'augmentation du nombre des rayons, due à la diffusion, est de deux à trois fois.

Ces résultats, qui ne prétendent donner que des ordres de grandeur, montrent que plus de la moitié des protons projetés possèdent une énergie inférieure à 300 kilovolts-électrons, et que beaucoup d'entre eux en ont une inférieure à 100 kVc. On peut faire en dehors de l'hypothèse vraisemblable des neutrons lents, la supposition qu'il existe un mode de transfert d'énergie des neutrons rapides aux protons, leur permettant de les projeter avec de faibles vitesses dans des directions pouvant être voisines de la leur. Cependant la première hypothèse pourrait être mise en relation avec l'existence d'une émission de rayons γ pénétrant par les mêmes sources. L'énergie rendue disponible par la transmutation du glucinium en carbone pourrait

⁽¹⁾ Des observations dans ce sens ont été faites par M. et M^{me} Joliot, ainsi que par MM. de Broglie et Leprince-Ringuet.

se porter sur le neutron, ou bien se partager entre le neutron et un photon γ . (Ou plutôt une excitation du noyau du carbone se résolvant par l'émission d'un photon γ .)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *La constitution des noyaux atomiques et leur spin.*

Note de M. FRANCIS PERRIN, présentée par M. Jean Perrin.

Si les noyaux atomiques sont constitués par des particules complexes relativement indépendantes groupant les particules élémentaires protons et électrons, leurs *spins* (moments cinétiques et moments magnétiques associés) doivent résulter de la composition des spins des particules constitutantes et éventuellement des moments dus aux mouvements de ces particules.

On peut rendre compte⁽¹⁾ des rayonnements émis lors des radioactivités provoquées des atomes légers, en admettant que dans leurs noyaux les protons π et électrons β sont unis pour former le plus grand nombre possible d'héliions α (constitution $\pi_2\beta_2$) puis de neutrons ω ($\pi\beta$). Dans ces noyaux il ne reste alors aucun électron nucléaire libre, mais parfois un proton, lié sans doute à un neutron pour former un demi-héliion η ($\pi_2\beta$). Ces demi-héliions, assez fragiles seraient en général détruits lors des radioactivités provoquées (émission d'un proton seul) mais pourraient cependant dans certains cas être émis en bloc⁽²⁾.

A partir des atomes Cl^{37} et K^{41} la formation du nombre maximum d'héliions possibles laisserait dans les noyaux un, puis plusieurs électrons libres. Or les électrons nucléaires sont, semble-t-il toujours dénués de spin et de moment magnétique (même dans les éléments lourds comme le cadmium). Il est par suite raisonnable d'admettre, comme l'ont proposé Hackh⁽³⁾, G. Fournier⁽⁴⁾, L. Wertenstein⁽⁵⁾, D. Iwanenko, qu'il n'y a jamais d'électrons libres dans les noyaux, un nombre suffisant d'héliions possibles étant remplacés par quatre neutrons ou par deux neutrons et un demi-héliion.

Le noyau d'un atome de nombre atomique Z et de nombre massique A serait ainsi constitué par n héliions, $(Z - 2n)$ demi-héliions et $(A - 2Z)$ neu-

(1) F. PERRIN, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1313.

(2) F. PERRIN, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2211.

(3) HACKH, *Jour. Am. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 823.

(4) G. FOURNIER, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1482.

(5) L. WERTENSTEIN, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2305.

trons. Hackh supposait que le nombre n d'héliions est égal à la partie entière de $Z/2$, et que par suite il n'y a dans tout noyau que zéro ou un demi-héliion. Mais d'une part l'émission de particules ionisantes par tous les éléments du néon au potassium sous l'action des rayons α , et d'autre part les valeurs élevées de quelques spins nucléaires, suggèrent l'existence, dans certains noyaux, de plusieurs demi-héliions.

Quel que soit leur nombre les héliions ne peuvent contribuer au spin du noyau; on sait en effet que leur spin est nul, et qu'ils suivent la statistique de Bose, ce qui leur permet d'être tous dans l'état d'énergie minimum sans circulation. Au contraire, un électron lié n'ayant plus de spin, il est probable que les neutrons ont comme les protons un spin $1/2$ et qu'ils suivent comme eux la statistique de Fermi. Ils constituent donc sans doute des groupes analogues aux couches K, L, ... des électrons planétaires, avec en général compensation par paire des spins et des moments de circulation; s'ils sont en nombre impair il restera au moins, non compensé, un spin $1/2$, et un moment de circulation pouvant avoir les valeurs 0, 1, 2, ...

Enfin les demi-héliions doivent avoir les mêmes caractères de spin que les noyaux des atomes $N^{14}(\alpha_3\gamma_1)$, c'est-à-dire avoir un spin égal à 1 et suivre la statistique de Bose. Tous les demi-héliions présents dans un noyau pourront donc être dans l'état énergétique minimum sans circulation, et ils ne contribueront que par leurs spins au spin du noyau. De plus, une fonction d'onde totale symétrique pour deux demi-héliions ayant la même fonction d'onde spatiale exige que la fonction d'onde de spin soit symétrique, ce qui peut correspondre soit aux spins parallèles ($\uparrow\uparrow$ ou $\downarrow\downarrow$), soit aux spins antiparallèles ($\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow$), mais ce dernier mode de couplage correspond sans doute à la formation d'un héliion, si bien que l'on doit admettre que deux demi-héliions libres dans un noyau ajoutent leurs spins.

Ces règles semblent compatibles avec toutes les valeurs de spin nucléaire connue avec certitude.

Il faut remarquer que les seuls moments de circulation ainsi prévus dans les noyaux sont dus aux neutrons et qu'ils ne doivent par suite être associés à aucun moment magnétique. Ceci rend possible de façon simple des valeurs anormales pour les facteurs de Landé nucléaires. En particulier, la valeur négative de ce facteur pour les isotopes impaires du cadmium de spin $1/2$ s'explique si ce spin résulte d'un moment de circulation d'un neutron égal à 1, duquel se retranche son spin $1/2$ seul porteur de moment magnétique (les isotopes paires du Cd ayant un spin 0, il ne doit pas y avoir de demi-héliions dans ces divers noyaux).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le système bromure mercurique, bromure de potassium et eau.* Note ⁽¹⁾ de M^{lle} M. PERNOT, présentée par M. G. Urbain.

Le diagramme 1 résume les résultats que j'ai obtenus en recherchant, par la méthode des solubilités, à température constante, les bromomercures de potassium qui cristallisent en solution aqueuse dans l'intervalle de température 0°-80°. J'ai employé les mêmes techniques et les mêmes méthodes analytiques que dans le cas des iodomercures de potassium ⁽²⁾ et j'ai expérimenté à 80°, 34° et 0°.

A chaque température, la portion d'isotherme relative aux sels doubles ne présente qu'une branche : un seul bromomercure cristallise donc en solution aqueuse à la température considérée. Sa composition, déterminée par la méthode des restes de Schreinemakers, est convenablement exprimée par la formule Br^2Hg , BrK , H^2O . Ce sel a d'ailleurs été retrouvé aux trois températures et, de l'étude précédente, on peut conclure qu'un seul bromomercure de potassium cristallise en solution aqueuse entre 0° et 80° : c'est l'hydrate Br^2Hg , BrK , H^2O ⁽³⁾.

J'ai isolé ce sel par évaporation partielle des solutions mères à la température du laboratoire : les cristaux, en longues aiguilles incolores, sont assez gros pour être essorés convenablement sur du papier Joseph : ils conservent, en effet, après essorage, un poids constant. Je les ai analysés : les résultats obtenus par l'analyse directe confirment ceux trouvés par la méthode des restes, comme l'indique le tableau suivant, dans lequel les compositions sont exprimées en grammes pour 100 grammes de cristaux.

N°.	Br^2Hg .	BrK .	H^2O .
<i>Composition centésimale calculée d'après la formule Br^2Hg, BrK, H^2O.</i>			
	72,4	23,9	3,8
<i>Composition centésimale trouvée par l'analyse.</i>			
1.....	72,2	24,0	3,8
2.....	72,3	24,0	3,7
3.....	72,2	24,0	3,8

⁽¹⁾ Séance du 11 juillet 1932.

⁽²⁾ M^{lle} M. PERNOT, *Annales de Chimie*, 10^e série, 15, janvier 1931, p. 1.

⁽³⁾ De nombreuses mesures ont été faites à 0°, 34° et 80° pour déterminer la composition de ce sel ; le diagramme (2) indique les déterminations faites à 34°.

Cet hydrate Br^2Hg , BrK , H^2O , est celui qu'a préparé Bonsdorff ⁽¹⁾. Je n'ai retrouvé ni le sel anhydre Br^2Hg , BrK mentionné par Löwig ⁽²⁾, ni

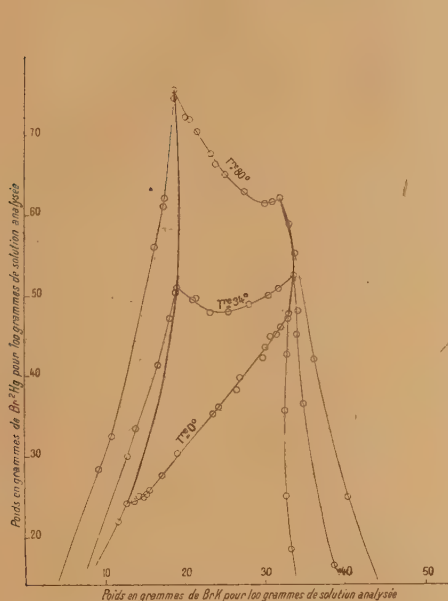


Fig. 1. — Système Br^2Hg , BrK , H^2O .
Projection de la surface de solubilité
sur le plan des concentrations.

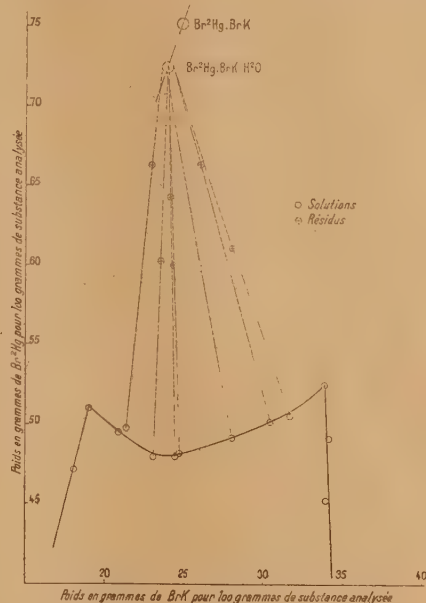


Fig. 2. — Système Br^2Hg , BrK , H^2O .
Température : 34°.

le sel Br^2Hg , 2BrK que Bonsdorff ⁽³⁾ a signalé, sans d'ailleurs affirmer que la substance correspondant à cette composition soit bien une espèce cristallisée définie ⁽⁴⁾.

Il est probable que dans ce dernier cas (comme dans le cas de l'iodomer-

⁽¹⁾ BONSDORFF, *Poggendorff's Annalen*, 19, 1830, p. 340.

⁽²⁾ LÖWIG, *Gmelin-Kraut's Handbuch*, 3, p. 855.

⁽³⁾ BONSDORFF, *loc. cit.*

⁽⁴⁾ Le complexe Br^2Hg , 2BrK existe à l'état dissous. Il a été signalé :

a. Dans les solutions aqueuses, HERZ et PAUL, *Zeitschrift für anorganische chemie*, 82, 1913, p. 431; Van NAME and BROWN, *American Journal of Science*, 44, 1917, p. 105; P. JOB, *Annales de Chimie*, 9, 1928, 10^e série, p. 140.

b. Dans les solutions acétoniques, TOURNEUX et M^{lle} PERNOT, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 740.

curate I^2Hg , 2IK), il s'agit d'un mélange d'hydrate Br^2Hg , BrK , H^2O et de bromure de potassium.

Il est intéressant d'observer que les deux systèmes $\text{Br}^2\text{Hg} - \text{BrK} - \text{H}^2\text{O}$ et $\text{I}^2\text{Hg} - \text{IK} - \text{H}^2\text{O}$, se comportent sensiblement de la même manière dans l'intervalle de température $0^\circ - 80^\circ$.

a. dans l'un et l'autre cas, il ne se forme qu'une seule combinaison cristallisée ;

b. la formule du bromomercurate Br^2Hg , BrK , H^2O , est du même type que celle de l'iodomercurate I^2Hg , IK , H^2O ;

c. l'aspect des cristaux est le même, si ce n'est que l'iodomercurate est jaune tandis que le bromomercurate est incolore ;

d. la forme des courbes de solubilité est sensiblement la même dans les deux cas

Par contre, le système $\text{Cl}^2\text{Hg} - \text{ClK} - \text{H}^2\text{O}$ étudié par M. Tourneux ⁽¹⁾ se comporte différemment : les portions d'isotherme relatives aux sels doubles présentent plusieurs branches indiquant que plusieurs chloromercurates de potassium cristallisent en solution aqueuse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'abaissement du point d'eutectie : glace-nitrate de potassium par des acides, des bases et des sels acides.* Note de M. HENRI MULLER, présentée par M. G. Urbain.

Les expériences faites en ajoutant à l'eutectique : glace-nitrate de potassium des composés organiques ou des sels minéraux neutres ont montré ⁽²⁾ que les abaissements moléculaires à l'origine, K_0 , sont voisins de 16,5 pour les non-électrolytes et pour les sels ayant un ion commun avec le nitrate de potassium. Nous dirons que ces substances ont un abaissement moléculaire simple (K_0 voisin de 16,5). Les abaissements moléculaires des autres sels neutres sont doubles, triples, quadruples ou quintuples suivant que leur molécule renferme 2, 3, 4 ou 5 ions.

Nous avons poursuivi le travail par l'étude d'acides, de bases et de sels acides. Les abaissements mesurés étaient généralement compris entre 0° , 2 et 2° , 5_{sci}.

Acides. — L'acide acétique et l'acide borique, acides faibles, ont un

⁽¹⁾ TOURNEUX, *Annales de Chimie et de Physique*, 11, 1919, p. 225-361.

⁽²⁾ E. CORNEC et H. MULLER, *Comptes rendus*, 191, 1932, p. 1735.

abaissement moléculaire simple. L'acide nitrique ayant un ion commun avec le nitrate de potassium donne également un abaissement moléculaire simple. L'acide chlorhydrique et l'acide iodique ont, au contraire, un abaissement moléculaire double.

Bases. — L'abaissement moléculaire est simple pour l'ammoniaque, la méthylamine (bases faibles) et pour la potasse (ion commun); il est double pour la soude (2 ions) et triple pour la baryte (3 ions).

Sels acides. — L'abaissement moléculaire est simple pour le phosphate monopotassique et l'arséniate monopotassique (ion commun); il est double pour le carbonate acide de sodium, le phosphate monosodique et l'arséniate monosodique, il est triple pour le phosphate disodique, l'arséniate disodique et le pyrophosphate disodique; il est quadruple pour le pyrophosphate trisodique. Pour ces sels acides, tout se passe donc comme si l'hydrogène restait lié à l'ion complexe :

	K_0 .		K_0 .
$\text{CH}^3\text{COOH} \dots\dots$	$16,6 = 1 \times 16,6$	$\text{PO}^4\text{H}^2\text{K} \dots\dots$	$16,8 = 1 \times 16,8$
$\text{BO}^3\text{H}^3 \dots\dots$	$16,9 = 1 \times 16,9$	$\text{AsO}^4\text{H}^2\text{K} \dots\dots$	$16,7 = 1 \times 16,7$
$\text{NO}^3\text{H} \dots\dots$	$17,2 = 1 \times 17,2$	$\text{CO}^3\text{HNa} \dots\dots$	$33,3 = 2 \times 16,7$
$\text{ClH} \dots\dots$	$33,7 = 2 \times 16,8$	$\text{PO}^4\text{H}^2\text{Na} \dots\dots$	$33,0 = 2 \times 16,5$
$\text{IO}^3\text{H} \dots\dots$	$33,0 = 2 \times 16,5$	$\text{AsO}^4\text{H}^2\text{Na} \dots\dots$	$33,4 = 2 \times 16,7$
$\text{HONH}^4 \dots\dots$	$16,5 = 1 \times 16,5$	$\text{PO}^4\text{HNa}^2 \dots\dots$	$51,6 = 3 \times 17,2$
$\text{CH}^3\text{NH}^2 \dots\dots$	$17,3 = 1 \times 17,3$	$\text{AsO}^4\text{HNa}^2 \dots\dots$	$50,5 = 3 \times 16,8$
$\text{HOK} \dots\dots$	$16,9 = 1 \times 16,9$	$\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^2\text{Na}^2 \dots\dots$	$50,4 = 3 \times 16,8$
$\text{HONa} \dots\dots$	$32,9 = 2 \times 16,5$	$\text{P}^2\text{O}^7\text{HNa}^3 \dots\dots$	$65,6 = 4 \times 16,4$
$(\text{HO})^2\text{Ba} \dots\dots$	$50,4 = 3 \times 16,8$		

Anomalies. — Pour tous les corps précédemment étudiés, les courbes abaissements (Δ), abaissements moléculaires (K) sont très tendues et elles se confondent généralement avec des droites.

Dans le cas de l'acide sulfurique, la courbe présente une partie sensiblement rectiligne de $\Delta = 3^\circ,9$ ($K = 41,0$) à $\Delta = 2^\circ,1$ ($K = 39,4$), puis, se rapprochant de l'axe des abaissements moléculaires, elle se relève rapidement et tend vers $K_0 = 3 \times 16,5$. La courbe du sulfate acide de potassium et celle du sulfate acide de sodium présentent, vers l'axe des K , une courbure analogue à celle de l'acide sulfurique; ce fait s'explique par la présence d'acide libre dans les solutions; les abaissements moléculaires à l'origine, $2 \times 16,8$ pour le sel de potassium, $3 \times 16,3$ pour le sel de sodium, sont ceux qui correspondent à une dissociation complète en acide et en sulfate neutre.

La courbe de l'acide phosphorique est voisine de celles des non-électrolytes pour des abaisséments compris entre 1° et $4^{\circ},5$; pour des abaisséments plus faibles, elle se relève trop rapidement pour qu'il soit possible de déterminer l'abaissement moléculaire à l'origine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarques sur la structure des films de nitrocellulose à fort taux d'azote.* Note de MM. DESMAROIX et MATHIEU, présentée par M. G. Urbain.

Après avoir montré ⁽¹⁾ l'influence de la concentration des solutions acétoniques de coton nitré sur la structure des films obtenus par évaporation sur lame de verre de ces solutions, nous étudierons dans cette Note l'influence d'un chauffage en autoclave du coton nitré avant sa dissolution.

Pour cela, nous pouvons comparer la structure du film préparé avec le coton-poudre qui n'a pas subi de traitement à celle des films obtenus au contraire, avec ce même coton-poudre chauffé sous pression dans l'eau distillée à 130° pendant 12 heures. Les premiers films seront désignés par les lettres FC, les autres par les lettres FCA.

Pour une même concentration de la solution mère, *un film FC a toujours une cristallinité bien meilleure que celle d'un film FCA.*

Le moindre degré de cristallinité se marque, non plus comme dans le cas de la dilution par une diminution de netteté, du bord du halo central, mais par l'adoucissement des deux anneaux de grands diamètres, qui se fondent en un halo large analogue à celui que l'on observe sur les films préparés avec des cotons-poudres à faible taux d'azote. Les deux cercles qui ont formé le halo restent néanmoins toujours perceptibles même si l'on est parti de solutions très diluées ($0^{\circ},5$ de nitrocellulose dans 100^{cm^3} d'acétone).

Nous avons déjà signalé que le taux d'azote des nitrocelluloses à l'état fibreux affecte la définition des interférences qui donnent les cercles de grands diamètres. Mais le phénomène semble différer de celui que l'on observe avec les cotons passés en autoclave car les anneaux ne sont pas affectés de la même manière, dans les deux cas (les deux anneaux ne restent perceptibles que sur les cotons passés en autoclave).

Il semble probable que dans le cas de films FCA les différences observées par rapport aux films FC sont dues à ce que les éléments diffractant dont

(1) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2053.

la direction est celle de l'axe de fibre sont de longueur beaucoup moindre après passage du coton-poudre en autoclave, en sorte que l'action de l'autoclave serait de couper les files élémentaires de résidus de glucose.

Ce mécanisme expliquerait fort bien la chute énorme de viscosité des solutions préparées avec les cotons passés en autoclave sans qu'il soit besoin d'autres hypothèses, comme celle de l'existence dans la nitrocellulose d'une substance de dégradation autre que la nitrocellulose.

D'ailleurs les caractéristiques du *diagramme du coton-poudre* (à condition que ce coton nitré n'ait pas été dissous) *ne changent pas quelle que soit la durée du passage en autoclave*. En particulier on ne trouve aucun indice de la présence d'un nouveau corps de nature cristalline. L'abaissement du taux d'azote provoqué par le passage en autoclave est trop faible pour qu'il puisse changer sensiblement le diagramme.

On a observé les mêmes phénomènes sur la poudre. Si l'on chauffe en effet à 110° une poudre mince à la nitrocellulose pure (provoquant ainsi une action analogue à celle d'un passage en autoclave), on constate que le diagramme de la poudre (orienté par l'étirage) *n'est pas modifié par le chauffage*. Mais si l'on disperse la nitrocellulose par dissolution dans l'acétone, puis évaporation sur lame de verre, on observe au contraire que le diagramme du film obtenu par dissolution de poudre non chauffée est plus net que le diagramme obtenu avec la poudre chauffée.

Ces deux phénomènes (sur le coton-poudre en fibre, et sur la poudre) s'expliquent par les mêmes causes. Les éléments diffractants le long de l'axe de fibre sont bien coupés par le chauffage, mais demeurent en place de sorte que les régularités ne sont pas altérées. Il faut la dispersion des files élémentaires de résidus de glucose par le passage en solution pour s'apercevoir par les diagrammes de Röntgen de l'effet du chauffage.

Ce mécanisme explique aussi le fait bien connu que les films préparés avec les cotons nitrés passés en autoclave sont beaucoup plus fragiles que les films préparés avec des cotons-poudres normaux.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le pouvoir rotatoire de la quinine en solution alcoolique*. Note (1) de M. CHARLES LAPP, présentée par M. Delépine.

Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ de la quinine en solution alcoolique varie avec la concentration. Nous avons effectué des mesures en partant de

(1) Séance du 11 juillet 1932.

la quinine base, pure, en solution dans l'alcool absolu à 10 pour 100. Par des dilutions successives, la concentration est descendue à 0,3 pour 100 après 6 dilutions. Le pouvoir rotatoire spécifique a été mesuré pour les radiations $\lambda = 578, 546$ et $436\text{m}\mu$ du mercure au moyen du grand polarimètre de Jobin et Yvon muni d'un monochromateur.

Pour la concentration la plus élevée, la solution présente la mutarotation : le maximum du pouvoir rotatoire n'est atteint qu'au bout d'une heure. Le Tableau I donne les valeurs de $[\alpha]$ en fonction de la longueur d'onde et de la concentration c :

TABLEAU I.

$c \%$	10,1.	5,05.	2,52.	1,26.	0,63.	0,315.	
$\lambda \left\{ \begin{array}{l} 578, \dots \\ 546, \dots \\ 436, \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -163 \\ -190 \\ -387 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -165,3 \\ -193 \\ -391,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -167,5 \\ -196,3 \\ -396,3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -172,6 \\ -203,5 \\ -406,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -179 \\ -214 \\ -422 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -181 \\ -216 \\ -425,5 \end{array} \right.$	$[\alpha]$

$[\alpha]_{546}$ varie de -190° dans les solutions concentrées à -220° dans les solutions étendues. Le tracé des diagrammes de Darbois pour les valeurs de $[\alpha]$ prises deux à deux, montre qu'on obtient toujours un faisceau de droites concourantes en un point. Ceci démontre l'existence de *deux composants* actifs dans la solution, dont les proportions relatives varient avec la dilution. Les solutions concentrées renferment surtout le corps à faible pouvoir rotatoire; les solutions étendues renferment un constituant à pouvoir rotatoire élevé.

Nous interprétons ce fait par la solvation des molécules de quinine qui captent des molécules d'alcool et subissent une déformation qui se traduit par une variation du pouvoir rotatoire; car la quinine ne donne avec l'alcool aucune combinaison définie, même par évaporation de la solution; cependant, dans ce cas, tout l'alcool est assez difficile à éliminer. Nous avons tenté d'évaluer la solvation par des mesures de viscosité. Si V est le volume moléculaire d'une molécule de quinine solvatée, v celui de la quinine solide et ω celui du solvant, le nombre de molécules fixées est $C = (V - v)/\omega$. Effectuons un calcul approché au moyen de la relation d'Einstein :

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5 \varphi).$$

On obtient pour C les valeurs suivantes :

TABLEAU II.

$C (\%)$	10,1.	5,05.	2,52.	1,26.	0,631.	0,31.	0.
C	3,1	5,9	9,8	21	29	35	40 (extrapolé)

avec la limite $C_0 = 40$ pour les solutions très étendues; en outre, le pouvoir rotatoire spécifique varie linéairement en fonction du nombre de molécules associées. On voit aussi qu'aux faibles concentrations, le logarithme du nombre de molécules associées varie linéairement avec la concentration :

$$\text{Log } \frac{C}{C_0} = -Kc \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{C}{C_0}, \quad \frac{d\tau}{\tau} = -K dc.$$

Comme le tracé de Darmois démontre l'existence de deux composants seulement dans la solution, nous concluons que les molécules de quinine dissoutes sont réparties en deux groupes, les unes sont complètement enrobées de 40 molécules d'alcool, les autres sont libres. Aux faibles concentrations, toutes les molécules sont enrobées. La loi de dilution est la suivante : *l'augmentation relative du taux des particules est proportionnelle à la diminution de la concentration.*

Remarquons que la forme de cette loi est indépendante de l'expression d'Einstein. En admettant cette expression, les 40 molécules d'alcool associées forment une couche monomoléculaire sur les molécules de quinine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouvel isomère du benzène, l'hexadiène-1.5-yne-3.* Note de MM. LESPIEAU et GUILLEMONAT, présentée par M. C. Matignon.

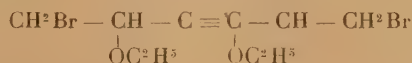
Nous avons fait agir l'éther 1.2 dibromé sur le dérivé dimagnésien de l'acétylène pris en grand excès, ce qui, d'après les études de l'un de nous, devait donner à la fois le produit de l'attaque d'une des fonctions magnésiennes et celui de l'attaque des deux.

En effet, après les manipulations d'usage, nous avons été amenés, lors des distillations finales, à séparer deux fractions :

1° Le corps $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH} - \text{CH}^2\text{Br}$, bouillant à 47°-48° sous 14^{mm},
 $\quad \quad \quad \text{OC}^2\text{H}^5$

contenant 44,75 pour 100 de brome, et dont le poids moléculaire cryoscopique est 182. Ce composé précipite les réactifs des acétyléniques vrais, il fixe le brome sans donner de corps cristallisé.

2° Un mélange de deux isomères stériques



qui bout entre 158° et 162° sous 14^{mm} . L'analyse de la portion de tête indiquait 49,13 pour 100 de brome et la cryoscopie un poids moléculaire égal à 324. Les densités et les indices D à 18° étaient pour la tête 1,4828 et 1,5038 et pour la queue 1,4834 et 1,504, d'où les réfractions moléculaires 65,47 et 65,44, la théorie voulant 65,19.

Ce qui permet d'affirmer ici la présence de deux isomères (dont l'existence tient à la présence de deux atomes de carbone asymétriques), c'est le fait que la même réaction effectuée avec l'éther dichloré a donné deux isomères que l'on a pu isoler parce qu'ils fournissent, en fixant deux atomes de brome, deux espèces de cristaux faciles à séparer, lesquels débromés séparément donnent chacun l'un des deux isomères ⁽¹⁾.

Or ici la fixation de deux atomes de brome donne aussi deux espèces de cristaux, les uns très peu solubles dans l'alcool froid, fondent à 113° - 114° , les autres assez solubles dans ce solvant, fondent à 70° - $70^{\circ},5$. Ils renferment respectivement 65,10 et 65,29 pour 100 de brome, et répondent donc bien tous deux à la formule $C^{10}H^{16}O^2Br^2$.

En possession des composés acétyléniques 1° et 2° , nous avons fait agir sur eux la poudre de zinc au sein de l'alcool butylique porté à environ 110° (au sein de l'alcool ordinaire il n'y a aucune action à l'ébullition). Il se produit alors un enlèvement du brome et simultanément un enlèvement des groupes OC^2H^5 , mais avec une assez grande lenteur. On a ainsi :

1° Avec le composé acétylénique vrai un carbure ou un mélange de carbures bouillant aux environs de 0° , acétylénique vrai, susceptible de se polymériser peu à peu, et que nous croyons être le vinylacétylène dont il n'avait été fait jusqu'ici ⁽²⁾ que $1^{\text{g}},4$. Nous en avons eu environ 12^{cm^3} , mais insuffisamment purs : la température actuelle ne se prêtant pas au maniement de ce corps nous avons remis son étude à plus tard : signalons que le précipité qu'il donne avec le nitrate d'argent alcoolique est violemment explosif, et qu'il détone quand il est sec si on lui ajoute quelques gouttes soit d'acide azotique soit d'ammoniaque.

2° Avec le mélange des deux bromures stéréoisomères, on a eu un isomère du benzène, le corps $CH^2=CH-C\equiv C-CH=CH^2$ liquide bouillant à $84^{\circ},5$ - 85° , cristallisant quand on plonge le récipient qui le renferme dans l'air liquide. Il a, à 20° , densité 0,7723 et indice D 1,498, ce qui implique une réfraction moléculaire 29,65; la théorie ne voulant que 26,97; il y a donc ici une forte exaltation.

⁽¹⁾ LESPIEAU, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, 43, 1928, p. 206.

⁽²⁾ WILLSTAETTER et WIRTH, *Ber. d. ch. Ges.*, 46, 1913, p. 538.

A vrai dire, ce carbure ne s'obtient pas pur de premier jet; ce qu'on recueille à la distillation bout à 69°-70°, mais c'est un mélange azéotropique de carbure, d'alcool butylique et peut-être d'un peu d'eau. On l'additionne de chlorure de calcium, ce qui provoque l'apparition de deux couches que l'on sépare et redistille à part. Abandonné à lui-même, ce carbure se gélatinise lentement.

Il fixe facilement six atomes de brome, et pas plus, en donnant des cristaux $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CBr} = \text{CBr} - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$ solubles dans l'alcool bouillant et se déposant par refroidissement. Ceux-ci fondent à 105°-106° et renferment 85,98 pour 100 de brome. Dans l'alcool précédent, il reste une faible quantité d'autres cristaux fondant vers 84°, mais on n'en a pas eu assez pour bien les purifier.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Absorption dans l'ultraviolet des carbures bis-mésityléniques*: $(\text{CH}^3)^3\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^2)^n\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)^3$. Note ⁽¹⁾ de M. JACQUES SORDES, présentée par M. Delépine.

L'expérience a montré que, dans une série telle que $\text{C}^6\text{H}^5(\text{CH}^2)^n$.A (A étant chromophore dans l'ultraviolet moyen), lorsque n est nul, C^6H^5 et A exercent une influence mutuelle importante au point que parfois, dans le spectre de la molécule C^6H^5 .A, on ne peut plus discerner le spectre que C^6H^5 et A possèdent lorsqu'ils sont engagés séparément dans un carbure saturé. Lorsque n est égal à l'unité, l'influence mutuelle de C^6H^5 et A, tout en étant moindre, est encore très appréciable. Enfin pour des valeurs de n supérieures à deux, la molécule possède sensiblement la même absorption que $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^3$ et CH^3 .A. Il en est ainsi par exemple dans les séries



M^{me} Ramart et M. Hoch ont observé que si, dans la série (I), on remplace le radical phényle par le radical mésityle le comportement spectral de cette série est sensiblement différent. L'influence mutuelle des radicaux $(\text{CH}^3)^3\text{C}^6\text{H}^2$ et CO^2H est faible même si ces chromophores sont fixés sur le même atome de carbone. J'ai mesuré l'absorption des carbures, $(\text{CH}^3)^3\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^2)^n\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)^3$ et j'ai pu constater dans cette série encore, que la variation d'absorption, quand on passe du terme pour lequel n est égal à l'unité aux homologues supérieurs, est très faible.

(¹) Séance du 11 juillet 1932

Tout se passe donc ici encore comme si la présence des groupes CH^3 fixés en ortho vis-à-vis de la chaîne qui unit les chromophores avait pour effet de diminuer très fortement l'influence mutuelle qu'exercent ces derniers.

Dans la figure 2 se trouvent tracées les courbes d'absorption du dimési-

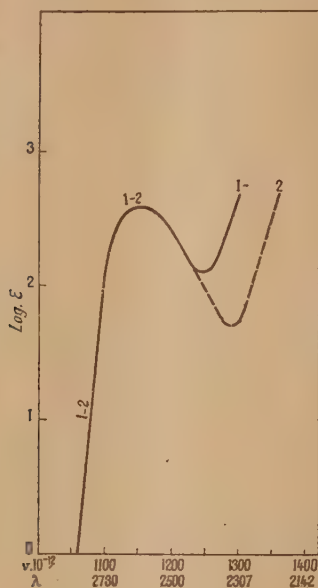


Fig. 1.

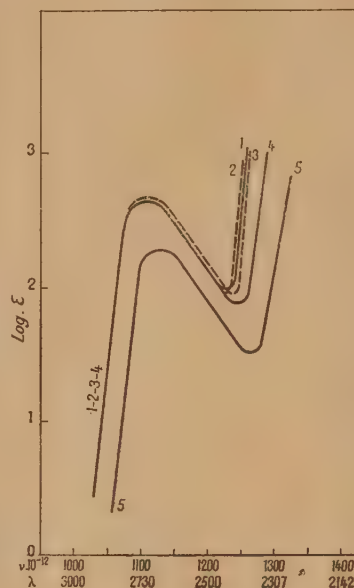


Fig. 2.

tylméthane (1), du dimésityléthane (2), dimésitylbutane (3). Je donne également la courbe du mésitylène (5) et celle du mésitylpropanol en concentration double (4). Dans la figure 1. et à titre de comparaison, je donne les courbes du diphenylméthane (1) et du dibenzyle (2) (série II). Ces courbes sont tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption défini par la relation $I = I_0 \cdot 10^{-\Sigma_{cd}}$ et en abscisses les fréquences et les longueurs d'onde.

Sauf pour le premier terme le dimésitylméthane ces carbures ont été obtenus en traitant les halogénures de formule $(\text{CH}^3)_3\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^2)^n\text{X}$ soit par du sodium soit par du magnésium.

Préparation des halogénures. — Le premier terme a été obtenu en appliquant la méthode de Sommelet (1) j'ai traité le mésitylène par le chlore

(1) SOMMELET, *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 1443.

méthoxyéthyle en solution dans $\text{Cl} \cdot \text{C}$ en présence de $\text{Cl} \cdot \text{Sn}$ à la température de -5° et en agitant. Par cette méthode j'ai obtenu le triméthyl 2-4-6 chlorure de benzyle avec 70 pour 100 de rendement, alors que Sommelet indique seulement 50 pour 100 pour ces préparations.

Pour obtenir le bromure de mésityléthyle j'ai tout d'abord traité le triméthylchlorure de benzyle par CNK : le mésitylacétonitrile ⁽¹⁾ ainsi obtenu (P. E. 190° sous 11^{mm}) conduit, par hydratation, à la mésitylacétamide (P. F. 216°). La réduction de cette amide par le sodium et l'alcool m'a donné l'alcool mésityléthylique (P. E. 145° sous 17^{mm} ; P. F. 79°) donnant une phényluréthane (P. F. 147°). Enfin, pour obtenir le bromure de mésityléthyle (P. F. 74°), j'ai transformé l'alcool précédent par action du Br^3P .

Pour préparer le bromure de mésitylpropyle, je suis également parti du triméthylchlorure de benzyle sur lequel j'ai fait agir le malonate d'éthyle sodé. Le triméthylbenzyle malonate d'éthyle ⁽¹⁾ ainsi obtenu m'a donné par saponification l'acide mésitylmalonique lequel, chauffé à 180° , conduit à l'acide γ -mésitylpropionique ⁽¹⁾. En traitant cet acide en solution dans l'alcool absolu par ClH gazeux et sec, il s'est formé le mésitylpropionate d'éthyle (P. E. 163° - 164° sous 16^{mm}) qui, réduit par le sodium et l'alcool, m'a conduit à l'alcool mésitylpropylique (P. F. 54°) donnant une phénylurétane (P. F. 102°). Par action du Br^3P , j'ai transformé cet alcool en bromure de mésitylpropyle (P. E. 163° sous 18^{mm}).

Préparation des carbures. — Le dimésitylméthane ⁽²⁾ a été obtenu avec un assez bon rendement et à peu près pur comme produit secondaire de la réaction de Sommelet. J'ai préparé le dimésityléthane ⁽³⁾ en traitant le triméthylchlorure de benzyle, par le magnésium.

Le dimésitylbutane (P. F. 124°) et le dimésitylhexane (P. F. 74°) ont été obtenus avec de très mauvais rendements en faisant agir le sodium sur le bromure de mésityléthyle et sur le bromure de mésitylpropyle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de carbures aromatiques alcoylés.* Note de MM. G. HUGEL et M. LERER, présentée par M. Delépine.

Les carbures aromatiques, notamment les polycycliques, se combinent au sodium métallique. C'est ainsi que le naphthalène donne le 1.4-dihydro-

⁽¹⁾ HOCH, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1464-1466.

⁽²⁾ WENTZEL, *Monatshefte f. Chem.*, 33, 1914, p. 953-63; FRANKFORTER et COKATNER, *Journ. Americ. Chem. Soc.*, 39, 1913, p. 1529-1537.

⁽³⁾ WENTZEL, *Monatshefte f. Chem.*, 33, 1914, p. 953-963.

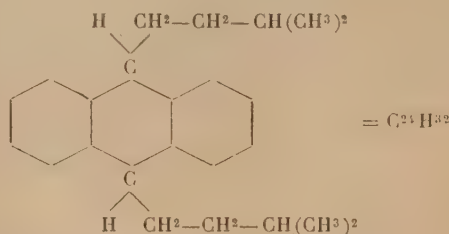
naphtalène disodé; au sein de l'ammoniac liquide, il forme même, d'après Wooster et Smith (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 179), un dérivé tétrasodé : le 1.2.3.4-tétrahydronaphtalène 1.2.3.4-tétrasodé. L'anthracène fixe deux atomes de sodium dans la position 9.10.

Ces composés sodés sont en général très aptes à réagir, et nous avons trouvé qu'ils se comportent souvent comme les magnésiens de Grignard. La réaction qui nous a principalement intéressés est l'action des halogénures d'alcoyles sur ces composés organométalliques.

Nous avons été surpris du fait négatif trouvé par Schlenk et Bergmann (*Ber. d. ch. G.*, 47, 1914, p. 479) que le dérivé disodé de l'anthracène régénère l'anthracène avec l'iodure de méthyle. Le naphtalène se comporterait de même, d'après le travail précité de Wooster et Smith. Le naphtalène tétrasodé, traité au sein de l'ammoniac liquide par du bromure d'éthylène, dégage de l'éthane.

Contrairement à nos prédécesseurs, nous avons trouvé que la réaction même, avec d'excellents rendements, aux carbures aromatiques alcoylés. Cependant, nos conditions de réactions ne s'écartent pas sensiblement de celles de Schlenk et de Wooster-Smith. Nous avons préparé le 1.4-dihydro-1.4-diisobutylaphtalène par action du chlorure d'isobutyle sur du naphtalène dans l'ammoniaque liquide en présence de sodium. En partant d'anthracène, on obtient, dans l'éther anhydre, le 1.4-dihydro-1.4-diisoamylanthracène avec du chlorure d'isoamyle. Nous avons, en outre, fait réagir, dans les mêmes conditions sur l'anthracène, l'iodure de β -octyle, issu de la paraffine monochlorée. Ces derniers produits trouveront leur description ailleurs.

Synthèse du dihydrodiisoamylanthracène



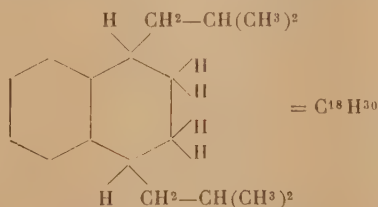
Le dérivé disodé de l'anthracène peut être traité avec du chlorure d'isoamyle tout aussi bien en milieu étheré anhydre que dans le toluène ou le xylène à ébullition, ou encore dans de l'ammoniaque liquide. Ces quatre modes opératoires conduisent toujours au dihydrodiisoamylanthracène comme produit principal. Il se forme cependant toujours, à côté, une petite quantité du dérivé déshydrogéné : le diisoamylanthracène. Nous allons

décrire l'exécution de la réaction à titre d'exemple dans l'éther anhydre.

On introduit dans un ballon de 5^l : 2^l d'éther anhydre, 60^g de sodium pulvérisé et 200^g d'anthracène (environ 80 pour 100 de la quantité théorique d'anthracène). L'air est chassé par un courant d'azote et le ballon est ensuite bouché hermétiquement. Il est abandonné pendant 48 heures sur une machine à secouer. Au bout de ce laps de temps la réaction est complète et l'éther a pris une coloration rouge, violacée. On introduit maintenant, prudemment, goutte par goutte, la quantité théorique (239^g) de chlorure d'isoamyle dans un courant d'azote. La réaction est très vive et il faut calmer l'ébullition de l'éther par refroidissement. La coloration a entièrement disparu vers la fin de l'introduction du chlorure. Le sodium en excès est décomposé par addition d'un peu d'eau. On sépare le liquide de l'eau, on filtre l'éther et on le chasse ensuite. Il reste une huile épaisse que l'on dilue avec un peu d'éther de pétrole pour faciliter la cristallisation de l'anthracène resté inaltéré. Après un repos de plusieurs jours, on filtre de l'anthracène, distille de l'éther de pétrole et fractionne le résidu dans le vide cathodique. Il passe d'abord encore un peu d'anthracène, puis à 134-138° un liquide très visqueux qui est le dihydrodiisoamylanthracène. Les dernières portions cristallisent et déposent du diisoamylanthracène. On l'obtient pur en diluant avec très peu d'éther de pétrole et filtrant après un repos prolongé. Après une nouvelle distillation de la fraction principale, le dihydrodiisoamylanthracène est pur. Rendement 75 pour 100 par rapport à l'anthracène mis en œuvre.

Caractères. — Liquide, $d_4^{20} = 0,9868$; $d_4^{21} = 0,9713$; $n_D^{20} = 1,5670$. P. M. (micro-méthode de Rast), 302; calc. 320. Analyse, trouvé pour 100 : C, 89,72; H, 10,06; calculé pour 100 : C, 90,0; H, 10,0 pour la formule $C^{24}H^{32}$.

Synthèse du 1.2.3.4-tétrahydro-1.4-diisobutylnaphtalène



Les quantités de substances mises en œuvre sont : 1^l d'ammoniac liquide, 45^g de sodium pulvérisé, 30^g de naphthalène en poudre, 160^g de chlorure d'isobutyle.

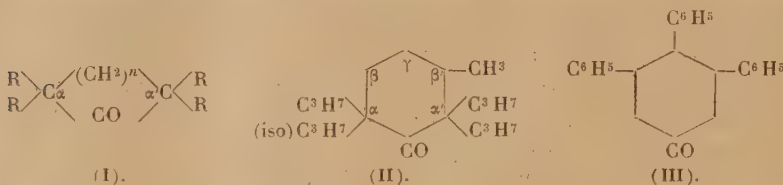
Après évaporation de l'ammoniac, on épuise au benzène. A la distillation, on recueille très peu de tétraline, 10^g de naphthalène et, entre 170-175° sous 16^{mm}, le carbure cherché.

Caractères. — Liquide, $d_4^{20} = 0,9194$; $d_4^{19} = 0,9137$; $n_D^{20} = 1,5184$. Analyse, trouvé pour 100 : C, 88,53; H, 11,47; calculé pour 100 : C, 88,58; H, 11,43 pour la formule $C^{18}H^{30}$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'extinction de la fonction cétone et des théories émises pour interpréter ce phénomène.* Note de MM. R. CORNUBERT et G. SARKIS, présentée par M. Delépine.

Bien des chimistes ont signalé que telle ou telle cétone ne présente pas telle ou telle propriété fonctionnelle, mais personne, à notre connaissance, n'a cherché à éteindre systématiquement les propriétés cétoniques. Dans cette Note, nous allons rendre compte de nos premiers efforts dans cette direction.

Plusieurs cétones, étudiées par nous, ont été du type (I) : $\alpha\alpha'$ -tétraméthyl-(Ia), $\alpha\alpha'$ -tétrapropyl-(Ib), $\alpha\alpha'$ -tétrabenzyl-(Ic), $\alpha\alpha'$ -tétrallyl-(Id)-cyclohexanones, $\alpha\alpha'$ -dipropyldiisopropylcyclopentanone symétrique (Ie),



Notre intention était, de plus, de préparer des cyclohexanones comportant six ou sept substitutions alcoylées ou arylées, mais, jusqu'à présent tout au moins, nous n'avons pas réussi à en accumuler plus de cinq : tripropylmenthone-(II), β -méthyl- β' -isopropyl- $\alpha\alpha'$ -triallyl-(IV), β -méthyl et γ -méthyl- $\alpha\alpha'$ -tétrapropylcyclohexanones-(V et VI). De plus, nous nous sommes intéressés à ce que nous pensons être la cétone (III). Nos recherches se résument de la manière suivante :

1° Les cétones Ib, Ic, Id, Ie, V et VI n'ont donné ni oxime, ni semicarbazone; 2° elles n'ont pas réagi avec l'iodure de méthylmagnésium en opérant dans l'éther, même en employant un grand excès de réactif; mais, au sein de l'oxyde de butyle, les corps Ib, Ic, V et VI, mais non la cétone Ie, ont donné ou l'alcool tertiaire cherché ou le carbure de déshydratation, surtout en mettant en œuvre un grand excès de magnésien; 3° enfin, toutes nos cétones, par l'alcool absolu et le sodium, ont donné avec une grande facilité l'alcool secondaire correspondant; seule la cétone Ie a paru se laisser réduire avec une moindre facilité.

Nos expériences contredisent la théorie du carbonyle naissant de Stewart et Baly (1) car la cétone Ia qui ne peut s'énoliser et par suite ne peut

(1) STEWART et BALY, *Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 459.

engendrer de « carbonyle naissant » par équilibre mobile, fournit une oxime avec une facilité plus qu'appréciable.

Certains faits sont en opposition avec la théorie de l'empêchement stérique, au moins si l'on admet que l'édifice moléculaire est rigide (si l'on ne l'admet pas, on ne peut plus avoir la moindre idée de cette notion directement inaccessible et purement intuitive) :

a. L' α -méthylcyclohexanone engendre immédiatement sa combinaison bisulfite, les $\alpha\alpha$ - et $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanones n'en donnent pas ; l'encombrement supplémentaire créé par l'introduction d'un nouveau groupe méthyle est cependant faible ⁽¹⁾.

b. Une cétone, telle la cyclooctanone, fournit une combinaison bisulfite en milieu hydroalcoolique, mais pas en milieu aqueux ⁽²⁾ ; ici, il n'y a pas modification de l'encombrement mais peut-être changement d'état moléculaire (la solubilité peut intervenir aussi en partie).

c. L' $\alpha\alpha'$ -tétraméthylcyclohexanone donne une oxime et pas de semicarbazone, tandis que l' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone fournit une semicarbazone, mais n'engendre pas d'oxime dans les mêmes conditions ⁽³⁾. Si l'effet stérique était dominant, ces cétones n'auraient pas dû présenter pareille inversion des propriétés, mais les manifester *a priori* avec des facilités variant au moins dans le même sens (il ne semble pas y avoir de phénomène parasite).

d. L' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone ne s'oxime pas quand on la traite molécule à molécule par le chlorhydrate d'hydroxylamine, mais l'oximation se produit avec un excellent rendement quand on prend 10 molécules de réactif pour 1 de cétone ⁽⁴⁾. Il n'y a pas modification de l'encombrement, mais déplacement de l'équilibre.

e. Une cétone peut ne pas réagir avec l'iodure de méthylmagnésium dans l'éther et réagir parfaitement bien au sein de l'oxyde de butyle ; l'encombrement ne change cependant pas, mais l'état moléculaire peut varier ; la température paraît jouer ici un grand rôle.

f. Une cétone, qui ne donne pas d'oxime par réaction directe avec l'hydroxylamine, peut en engendrer une avec ce réactif par voie détournée ⁽⁵⁾ ; la non-formation directe n'est donc pas due à ce que les groupes substi-

(1) R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 49, 1931, p. 1229.

(2) RUZICKA et BRUGGER, *Helv. Chim. Acta.*, 9, 1926, p. 389.

(3) R. CORNUBERT et CHR. BORREL, *Essais inédits*.

(4) R. CORNUBERT et CHR. BORREL, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 643.

(5) M^{me} RAMART et SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 43, 1928, p. 321.

tuants ne laissent pas un espace suffisant pour que le groupe oxime puisse se créer.

Toutefois les faits suivants se présentent différemment :

1° Il faut faire ressortir que seule la cétone diisopropylée I_c n'a pu être combinée à l'iodure de méthylmagnésium, ce qui est en accord avec la théorie de l'empêchement stérique d'après laquelle le groupe isopropyle doit exercer une grande influence contraignante; cependant le groupe isopropyle peut, chez un corps qui le contient, provoquer des réactions inconnues avec des substances similaires ne différant de la première que par la nature du groupe alcoyle introduit à sa place. L'effet du groupe isopropyle peut donc être un effet chimique particulier, une sorte de résonnance.

2° La réductibilité toujours aisée en alcool secondaire, un peu moins facile cependant dans le cas de la cétone diisopropylée I_c , correspond à la fixation de la particule chimique la plus petite. Ces faits sont en accord avec la théorie de l'empêchement stérique, mais il faut noter qu'il s'agit ici d'hydrogène à haut potentiel de réduction et que le phénomène peut représenter un effet purement chimique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de l'oxydation chromique à quelques alcools.* Note de MM. **LUCIEN SEMICHON** et **MICHEL FLANZY**, présentée par M. Delépine.

Alcools primaires. — Nos essais ont porté sur les alcools méthylique, éthylique et les alcools normaux propylique, butylique, amylique, hexylique et heptylique. L'oxydation a été effectuée en milieu dilué au moyen de $0^s,680$ de $Cr^2O^3K^2$ ($=0^s,111$ d'oxygène actif) en 20^s d'eau et 10^{cm^3} de SO^4H^2 de $D = 1,710$ et à 15° . On a employé 5^{cm^3} d'une solution renfermant une molécule-mgr. de chaque alcool.

Les alcools primaires donnent intégralement les acides correspondants. Ceux-ci demeurent inattaqués, même après 20 heures de contact. Au bout de 10 minutes, on obtient les oxydations suivantes : alcool éthylique, 100 pour 100; alcool propylique, 98,3 pour 100; alcool butylique, 93,4 pour 100; alcool amylique, 91,3 pour 100; alcool hexylique, 75 pour 100; alcool heptylique, 70 pour 100. L'oxydation de ces alcools en acides gras correspondants est totale après un temps qui n'excède pas 1 heure 30 minutes. Ces résultats nous ont conduits au dosage de $C^2H^3 - OH$ (SEMICHON et FLANZY, *Annales des Falsifications et Fraudes*, 1929, p. 139).

Ces expériences montrent également qu'on peut doser chacun des alcools homologues en les transformant en acides correspondants et en les dosant⁽¹⁾.

Fournier⁽²⁾ n'a obtenu que des rendements variant de 50 à 75 pour 100 avec le MnO^+K .

L'alcool méthylique est oxydé intégralement en CO^2 et H^2O après 1 heure de contact. On peut qualifier et même doser l'alcool méthylique avec une approximation décuplée en s'appuyant sur la mesure de son oxydation totale (SEMICHON et FLANZY, *Annales des Falsifications et Fraudes*, 1931, p. 80).

Alcools secondaires. — Nos études ont porté sur l'alcool isopropylique, l'alcool butylique secondaire, et le méthylpropylcarbinol. L'oxydation a été effectuée dans les conditions précisées pour les alcools primaires. En moins d'une heure, ces alcools secondaires sont transformés intégralement en cétone correspondante. L'acétone n'est pas oxydée par ce mélange oxydant même après deux heures de contact; la butylcétone l'est très légèrement après 1 heure 30 minutes: l'oxydation est d'autant plus sensible que la cétone est plus riche en C.

Oxydation des cétones. — 5^{cm} de solution renfermant 0^g.076 d'acétone ont été versés dans le milieu oxydant constitué par 0^g.525 de CrO^3 (= 0^g.126 d'oxygène actif) dans 5^{cm} d'eau et 5^{cm} de SO^+H^2 de $D = 1,710$. En chauffant à 100° pendant une heure, l'acétone est complètement transformée en acide acétique. A partir de 0^g.0789 d'alcool isopropylique nous avons obtenu successivement 0^g.076 d'acétone et 0^g.078 d'acide acétique.

De même, les cétones homologues sont oxydées intégralement en acide acétique.

Application. — Dans les vins et les spiritueux, d'après les résultats précédents, on distinguera les alcools primaires et les alcools secondaires. L'oxydation à froid en milieu dilué, donne, avec les premiers, les acides correspondants; avec les seconds, les cétones correspondantes. On entraîne à la vapeur d'eau les acides gras et les cétones; on sature les acides et l'on distille les cétones. Les acides et les cétones sont dosés séparément.

Alcools tertiaires. — Nous avons étudié le triméthylcarbinol. Dans les conditions opératoires appliquées aux alcools primaires et secondaires, son oxydation est encore incomplète après 125 heures. En liqueur concentrée, et à 100°, le triméthylcarbinol donne intégralement de l'acide acétique.

(1) SEMICHON et FLANZY, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1827.

(2) H. FOURNIER, *Comptes rendus*, 144, 1907, p. 331.

Nous avons caractérisé comme produits intermédiaires l'acide isobutyrique, l'acétone et l'acide propionique, et nous avons précisé que ces composés dérivent les uns des autres dans l'ordre précité. Le premier effet de l'oxydant sur les alcools tertiaires n'est donc pas de scinder la molécule, mais de donner un *acide iso* ayant le même nombre d'atomes de carbone. Cet acide iso donne une cétone avant d'aboutir à $\text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{H}$.

Glycols. — Pour les glycols éthylique, propylénique et butylénique, à mélange oxydant faible indiqué pour les alcools primaires produit à 15° une oxydation parallèle à celle des alcools primaires en donnant les acides correspondants. L'étude de l'oxydabilité de ces acides ⁽¹⁾ conduit au dosage exact du glycol butylénique et à la caractérisation des glycols inférieurs.

Alcools polyatomiques. — Nous avons étudié la glycérine, l'érythrite, la mannite, le glucose, le lévulose, le saccharose, la dextrine, l'amidon. Nous avons toujours caractérisé la formation de quantités très importantes de $\text{H} - \text{COH}$ décelé par ses réactions colorimétriques et par sa transformation ultérieure en HCO^2H . Avec le mélange oxydant faible la glycérine est intégralement transformée en CO^2 et H^2O en moins d'une heure. Cette transformation quantitative est la base de notre méthode de dosage (SEMICHON et FLANZY, *Annales des Falsifications et Fraudes*, 1931, p. 583). L'oxydation de ces alcools où n'existe pas de CH^3 aboutit à CO^2 et H^2O , après séparation de radicaux CHOH et oxydation de ceux-ci. La formation de HCOH par l'oxydation chromique est à rapprocher de la formation de HCO^2H signalée par Perdrix ⁽²⁾ dans l'oxydation des polyalcools par MnO^4K .

Alcools à fonctions complexes. — D'une façon générale, si la molécule renferme un ou plusieurs radicaux CH^3 , on aboutit toujours avec l'oxydant fort, en un temps qui n'excède pas une heure, et à 100°, à la formation quantitative d'acide acétique. Si la molécule renferme plusieurs radicaux CH^2 liés ensemble, à l'exclusion de tout radical CH^3 , on aboutit dans les mêmes conditions à la formation quantitative d'acide succinique ou de ses homologues.

⁽¹⁾ SEMICHON et FLANZY, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2063.

⁽²⁾ L. PERDRIX, *Bulletin de la Société chimique*, Paris, 3^e série, 17, 1897, p. 100.

PÉTROGRAPHIE. — *Classification des argiles sédimentaires.*

Note de M. **JACQUES DE LAPPARENT**, transmise par M. L. Cayeux.

Sous le nom d'argiles nous entendons ici des matériaux qui sont essentiellement formés par l'un des minéraux que les minéralogistes placent sous la rubrique argile.

Il nous apparaît que les *dépôts sédimentaires* de cette catégorie comportent trois types principaux :

1° *L'argile d'halloysite*, dont on peut prendre comme type l'argile plastique grise du bassin de Paris, dans la partie de celui-ci qui avoisine immédiatement Paris au Sud (Ivry), et dont la masse principale est faite d'un feutrage de lamelles d'halloysite. Sur ces lamelles d'halloysite sont fixés des petits cristaux de rutile et d'anatase, en quantité, qui, par suite de leur haute réfringence, font, au microscope, effet de grains de poussière souillant l'argile.

2° *L'argile de montmorillonite*, caractérisée par les très petites lamelles de ce minéral qui en forme aussi la masse principale, mais où l'on ne distingue pas de cristaux de rutile et d'anatase. On peut en prendre le type soit dans l'Oligocène continental de la Berbérie (dans les départements d'Alger et d'Oran), soit dans le complexe mio-pliocène saharien, par exemple au voisinage de Biskra.

3° *L'argile de kaolinite*, dont le constituant essentiel est la vermiculure de kaolinite, exempte elle aussi des poussières de minéraux titaniques.

Nous en prendrons comme type certains des tonstein du bassin houiller de la Sarre ou de Sarre-et-Moselle, ou certains gores homogènes du bassin houiller de la région de Saint-Étienne où Pierre Termier décrit la leverrièreite, minéral identifié depuis à la kaolinite.

Ces trois types d'argiles sédimentaires, minéralogiquement différents, mais qui, établis en couches, sont des entités stratigraphiques de même allure, correspondent à des modes de formation divers. Ainsi le premier type apparaît-il comme le produit de la sédimentation d'une « argile » dont le lieu d'origine n'est pas celui du dépôt. En ce qui concerne l'argile plastique sparnacienne du bassin parisien, c'est dans le Massif Central français qu'il faut en aller chercher la matière. On retrouve là les produits d'une décomposition des vieux terrains granitiques ou gneissiques, opérée sur place et qui, précisément, engendre, aux dépens des micas noirs, l'halloysite à rutile et anatase. L'âge de ces matériaux, de caractère latéritique,

déterminé par les dépôts qui les recouvrent comme anté Oligocène, correspond très nettement à l'époque de leur épandage dans le bassin parisien.

Les deuxième et troisième types montrent au contraire que leur matière s'est formée au lieu même où nous l'observons aujourd'hui. La réalité de ce fait résulte de l'observation de la manière d'être des cristaux de montmorillonite ou de kaolinite qui montre que certains de leurs éléments ont pris naissance soit dans de multiples fentes du dépôt primitif (montmorillonite), soit dans des fissures de retrait de matières carbonées (kaolinite).

Ni les argiles à montmorillonite, ni les argiles à kaolinite ne contiennent les poussières titaniques des argiles à halloysite. Cela nous est une raison de penser que la principale masse des matériaux originellement sédimentés qui leur ont donné naissance fut composée de silicates à bases, diverses peut-être, mais principalement alcalines, et non titanifères : vraisemblablement de feldspaths. C'est à la décomposition de ces feldspaths au lieu de leur sédimentation qu'est due, à notre sens, la production du minéral argileux tel que nous l'observons aujourd'hui. Ces argiles à montmorillonite ou à kaolinite furent des sédiments fins qui évoluèrent sur place.

Il est bien remarquable que des corps humiques accompagnent les sédiments faits de kaolinite qui ont l'origine qui vient d'être indiquée. Ce n'est pas le cas de ceux à montmorillonite. Les uns et les autres représenteraient deux modes de décomposition des matériaux originels et seraient symptomatiques de deux types de conditions climatiques.

La forêt houillère, mère des corps humiques, synthétiserait le « climat » des argiles de kaolinite : le désert, dans les conditions réalisées par la partie principale du Sahara, celui des argiles de montmorillonite. Quant aux argiles d'halloysite elles témoigneraient d'un climat tropical ou subtropical provoquant en terre émergée la décomposition directe de matériaux phylliteux.

TECTONIQUE. — *La structure en écailles de la région d'Ambérieu (bordure Ouest du Jura meridional) et l'âge des derniers mouvements jurassiens.*

Note de M. HENRI VINCIGNE, présentée par M. L. de Launay.

Certains auteurs, notamment E. Benoit et M. A. Riche, ont signalé la tectonique cassante de la bordure occidentale du Jura vers Ambérieu, divisée par des failles en bandes Nord-Sud, parallèles au rebord de la chaîne.

M. Riche ⁽¹⁾ a fait mention de l'inclinaison vers le Sud-Est du plan d'une de ces failles et du chevauchement qu'elle détermine. D'autre part, MM. Gignoux et Moret, dans une étude « sur l'origine des asphaltes du Jura méridional (*Ann. de l'Off. nat. Comb. liquides*, p. 143-152), font allusion, au sujet du sondage de Vaux, à un régime de lames de Tertiaire en écailles chevauchées par le Secondaire. Des recherches n'ont permis de préciser la notion de la structure en écailles de la bordure Ouest du Jura méridional et surtout l'âge de formation de ces écailles.

I. Très instructive est l'étude du *vallon de Vareille*, à l'Est d'Ambérieu. Sur son versant Sud, les ruines du château de Saint-Germain sont placées sur une *première écaille* de Bajocien qui s'enfonce faiblement vers l'Est et descend, amincie, jusqu'au thalweg où elle s'accompagne, à la base, de Lias très écrasé. Cette écaille repose sur les formations tufo-sableuses et conglomérats du Pontien ⁽²⁾, à pendage vers l'Est de 15°. — Sur la première écaille se trouve une série à pendage faible Sud-Est, comprenant, en superposition normale : le Lias supérieur (marnes noires et oolithes ferrugineuses), le Bajocien, le Bathonien de la Grange du Plan. Cette série constitue une *deuxième écaille* distincte de la première. Le chevauchement est ici assez important.

Sur le versant Nord du vallon de Vareille, on retrouve la *première écaille* de Bajocien très écrasé, avec Lias bien développé à la base, où l'on distingue, outre le Lias supérieur, le calcaire à Gryphées du Sinémurien. La corniche bajocienne, boisée, de cette écaille plonge vers l'Est et descend obliquement sur le flanc pour finir à l'amont de Vareille. — Sur cette première écaille qui repose sur le Pontien, chevauche la *deuxième écaille* de Bajocien et de Bathonien (du point 488) avec interposition de Lias marneux. — Le chevauchement du Pontien par la première écaille est attesté par le rentrant topographique, vers l'amont, du Pontien, dans le vallon de Vareille.

II. Sur la *route d'Ambérieu aux Allymes* (Nord du vallon de Vareille), on observe, sur le bord du plateau des Brosses, l'Oolithique inférieur très écrasé de la *première écaille*, superposé à une série liasique, relativement épaisse, inégalement développée, souvent disloquée, à pendage Est variable; ce Lias est constitué de haut en bas par le Toarcien (schistes argileux noirs à *Hildoceras bifrons*, avec débris emballés d'oolithes ferrugineuses de l'Aalénien), le Lias moyen (calcaire marneux à Bélemnites), le Sinémurien (calcaire gréso-spathique à Gryphées arquées, emballé dans du Lias marneux mêlé de Pontien). Cette première écaille repose sur les argiles pontiennes dans lesquelles on observe encore un lambeau, emballé, de Lias supérieur fossilifère, argileux et ferrugineux. La végétation du plateau ne permet pas de voir la superposition de la seconde écaille à la première.

⁽¹⁾ *Feuille de Lyon au 320 000°* (*Bull. Serv. Carte géol. de la France*, 24, 1919-1920, n° 140, *Comptes rendus pour la camp.* 1919, p. 95-102).

⁽²⁾ Voir, sur ces formations : A. BOISTEL, *Sur le Miocène supérieur de la bordure du Jura aux environs d'Ambérieu* (*Bull. Soc. Géol. de France*, 3^e série, 22, 1894, p. 628-659).

III. A 3^{km} Nord d'Ambérieu, à l'Est de Douvres, on retrouve les brèches de la *première écaille*, formées de Bajocien, Bathonien, Séquanien, en bancs écrasés, disloqués, à pendage Est généralement fort; vers l'Ouest elles s'appuient, directement ou avec interposition de Lias supérieur, écrasé et fossilifère, contre le Pontien représenté notamment par des travertins gréseux avec traces de friction. — Cette *première écaille* est légèrement chevauchée par une *seconde écaille* de Bajocien, Bathonien, Oxfordien, à pendage vers l'Est de 25 à 30°.

IV. La cluse d'Ambérieu à Tenay, entre Saint-Germain et Torcieu, permet de compléter la coupe vers l'Est. Sur son bord Nord-Est, apparaît, à l'Est des Abéanches, une *troisième écaille* de Bajocien-Bathonien, en superposition normale, plongeant de 40 à 45° vers le Sud-Est, s'appuyant à l'Ouest sur la seconde (Grange du Plan) et chevauchée à l'Est, près du Monument des Balmettes, par une *quatrième écaille*, de même constitution et allure que la troisième. Vers l'Est, *deux autres écailles* se montrent encore, jusqu'à Torcieu, avec Lias à la base de chacune d'elles.

Ce régime d'écailles imbriquées et chevauchantes, avec plans de chevauchement inclinés vers l'Est, caractérise la lisière occidentale du Jura vers Ambérieu. Ces écailles n'ont pas toutes la même inclinaison vers l'Est. La plus occidentale chevauche les formations pontiennes : elles sont donc *post-pontiennes*. Elles semblent provenir d'anticlinaux déversés, longitudinalement fragmentés, avec refoulement, les uns sur les autres, des compartiments ainsi formés, sous une poussée de l'Est : le flanc inverse de ces anticlinaux est vraisemblablement disparu en profondeur sous les éléments du flanc normal. — A l'Est de Torcieu et jusqu'au Val d'Hauteville, les écailles font place à un régime de plis serrés, cassants, déjà signalés par M. Riche : ces plis incomplets, souvent réduits, pour les anticlinaux, à leur retombée orientale normale, se heurtent par cassures ou même se chevauchent.

Ces complications du régime plissé : écailles, serrage des plis, de même que les décollements, les rapports anormaux entre anticlinaux et synclinaux voisins, les décrochements du Jura oriental, nous paraissent contemporains du chevauchement du Pontien par le Jurassique du bord Ouest de la chaîne et dus aux *mouvements tangentiels post-pontiens et antepliocènes* : ceux-ci ont fait sentir leur action, énergique, sur une chaîne antérieurement, mais plus régulièrement plissée et qui avait subi au Miocène une évolution continentale très poussée, ayant produit une certaine arasation des plis et des discontinuités dans les couches superficielles. Les *mouvements pliocènes*, moins importants comme en témoigne le faible relèvement vers le Jura du Pliocène de la bordure bressane, n'ont déterminé qu'un léger soulèvement en masse de la chaîne jurassienne.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur une faune du Crétacé aux environs de Tissa (Maroc occidental)*. Note ⁽¹⁾ de M. **FERNAND DAGUIN**, présentée par M. Ch. Jacob.

Dans une Note antérieure, j'ai signalé l'existence, dans des couches marno-calcaires à faciès flysch, d'une faune recueillie à 7^{km} environ à vol d'oiseau au Nord-Ouest de Tissa (Feuille Fès Nord-Est au 1/100000^e). Le gisement a été mis à découvert par une exploitation pour les Travaux publics. Il permet de définir avec certitude le Crétacé dans une région où l'on aurait eu tendance à tout rapporter à l'Éocène, étant donné la grande ressemblance entre les formations de l'Éocène et du Crétacé.

Les fossiles du gisement des Od b Saddene sont des Ammonoïdés. Ils sont abondants; malheureusement, les échantillons vraiment bien conservés sont rares et souvent écrasés. Néanmoins, j'ai pu réunir un certain nombre de fossiles, en assez bon état, que M. Ch. Jacob a examinés.

Il y a reconnu : *Ammonites (Mortoniceras?) Roissyanus* d'Orb. sp. certain, *Ammonites (Mortoniceras?) Delaruci* d'Orb. sp. à peu près certain, un *Turrilites* de petite taille, à côtes simples rappelant *Turrilites Hugardianus* d'Orb. Il y a aussi des formes déroulées, rappelant celles figurées par Pictet et Roux et par Pictet et Campiche.

Amm. Roissyanus et *Amm. Delaruci*, à peu près certainement déterminés, ne laissent aucun doute sur l'âge albien franc (Zone V de Ch. Jacob à *Hoplites dentatus*).

La découverte de l'Albien franc aux environs de Tissa apporte un point de repère de plus pour jalonner l'emplacement du bras de mer rifain au Crétacé.

Je rappelle que M. J. Lacoste ⁽²⁾ a signalé l'Albien vers l'Ouest, sur la rive sud de l'Ouergha, où, chez les Sless, il a trouvé *Puzosia* aff. *Mayoriana* d'Orb., *Latidorsella latidorsata* Mich. Vers l'Est, MM. Marçais, Duhoux et Lecwicz ont trouvé également le Crétacé inférieur jusqu'à l'Albien inclus ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Séance du 11 juillet 1932.

⁽²⁾ J. LACOSTE, *L'extension du Crétacé dans la région méridionale du Rif occidental* (*Comptes rendus*, 182, 1929, p. 719).

⁽³⁾ J. MARÇAIS, DUHOUX et LEWCWICK, *Sur la présence du Crétacé inférieur dans la partie méridionale du Rif oriental* (*C. R. somm. Soc. géol. Fr.*; 18 mai 1931, p. 119-121).

Les connaissances se précisent ainsi sur l'extension du bras de mer qui, au surplus, s'étendait largement vers le Sud, où des dépôts de mer moins profonde du Crétacé ont été repérés.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'éther en vapeurs saturantes sur les noyaux quiescents et en cinèse des plantules de Raphanus sativus.*

Note⁽¹⁾ de M. MAURICE HOCQUETTE et M^{lle} RAYMONDE VILLARD, présentée par M. L. Blaringhem.

Des plantules de *Raphanus sativus* d'âge différent (2 à 8 jours) ont été soumises à l'action des vapeurs saturantes d'éther pendant des temps variant entre 5 minutes et 2 heures 30 minutes. Les organes prélevés sur plantules normales et ayant subi l'action de l'éther ont été traités suivant les techniques cytologiques et mitochondriales de fixation et de coloration.

Les premiers troubles qui surviennent dans la cellule, sous l'influence des vapeurs d'éther, sont des troubles plasmiques déjà bien marqués après un séjour des plantules de 5-10 minutes dans une atmosphère saturée de vapeurs. Ils se manifestent par une granulisation et une vacuolisation intense qui donne au cytoplasme un aspect spumeux. Ces phénomènes sont d'autant plus accusés que les assises sont plus périphériques et s'accompagnent d'une plasmolyse dont l'intensité est en raison inverse de la profondeur de l'assise cellulaire considérée. Ces altérations correspondent aux modifications cytoplasmiques qui ont été observées par plusieurs auteurs (Nadson et Meils, Beauverie et Cornet, Cornet) et pour différents objets, après action du chloroforme et de l'éther.

Aux troubles plastiques s'ajoutent après 20 minutes d'exposition aux vapeurs d'éther les premiers stades nets de la dégénérescence nucléaire. Cette dégénérescence est progressive; elle augmente avec la durée de l'éthérification, mais son intensité et le processus de régression varient avec le stade d'évolution des cellules.

Le noyau quiescent des cellules des tissus déjà différenciés (zone supra-méristématique et axe hypocotylé) est très sensible à l'action de l'éther: son contour s'accuse, la chromatocité périphérique s'accroît, l'enkylème se charge d'abondantes granulations et d'un certain nombre de petits amas chromatiques irréguliers. Le nucléole diminue de volume; le halo clair qui

(¹) Séance du 4 juillet 1932.

l'entourait dans les noyaux normaux disparaît; puis les amas chromatiques deviennent plus volumineux (le nucléole ne s'en distingue plus) et se portent à la périphérie du noyau. Le contact nucléo-cytoplasmique s'estompe et, à la faveur de l'atténuation de la limite nucléaire, un certain nombre de masses chromatiques passent dans la cavité cellulaire: d'abord homogènes, entièrement chromatiques, ces granulations gonflent et leur région centrale perd de sa chromaticité; bientôt on n'observe plus que des sortes de vacuoles limitées par une zone colorable dont l'importance diminue rapidement et finalement les granulations sont entièrement dissoutes. Tous ces phénomènes sont beaucoup plus accusés dans l'écorce que dans le cylindre central.

Le noyau quiescent des éléments méristématiques (interphasiques) est beaucoup plus résistant que celui des cellules adultes. L'action de l'éther se marque lentement par une diminution de volume que des mensurations mettent en évidence. Cette contraction de toute la masse nucléaire, d'ailleurs accompagnée d'une diminution de volume du nucléole, n'est longtemps que le seul trouble perceptible. Mais lorsqu'on soumet les plantules à l'action des vapeurs d'éther pendant plus de 40 minutes les modifications pathologiques s'accroissent rapidement: le noyau se contracte de plus en plus, son contour devient irrégulier, le réseau chromatique se condense en une masse homogène très chromatique réunie parfois à la périphérie nucléaire par quelques fins tractus. Le noyau et la masse chromatique centrale diminuent de volume et finalement le tout est dissous sur placé. Le noyau des cellules de la coiffe subit la même évolution régressive que celui des éléments des tissus méristématiques.

Outre ces deux modes de dégénérescence bien caractérisés, le premier répondant à la karyorhexis, le second à la pycnose, nous avons observé toute une série de figures de transition; dans certains noyaux, dès les premiers stades de la dégénérescence, on constate une dispersion de la substance chromatique en globules, mais il se produit ensuite une condensation de ces globules en une masse centrale suivant le mode pycnose.

L'influence de l'éthérification sur les différentes figures de caryocinèse est d'abord marqué par un arrêt des processus caryocinétiques, puis chaque phase avorte au stade saisi par l'éther. L'action de l'éther se manifeste sur les prophases par une hypertrophie des chromosomes et un gonflement du nucléole dont le contour devient irrégulier; les noyaux prophasiques dégénèrent ensuite comme les noyaux quiescents dont on ne peut plus les distinguer. Les chromosomes métaphasiques et anaphasiques subissent des modi-

lications identiques et se soudent entre eux, formant une plaque chromatique irrégulière équatoriale pour les métaphases, situés vers l'un et l'autre pôle, de part et d'autre de l'équateur pour les anaphases; le fuseau, comme le cytoplasme, se charge peu à peu de granulations et se vacuolise mais la substance fusoriale est moins sensible que les colloïdes cytoplasmiques à l'action de l'éther et après une demi-heure d'éthérification le fuseau se distingue encore du cytoplasme par une plus grande homogénéité. Les noyaux télophasiques dégénèrent comme les noyaux prophasiques.

En résumé, en ce qui concerne l'action des vapeurs d'éther sur le noyau quiescent ou interphasique, nous pouvons conclure que l'influence nocive est d'autant plus marquée que les cellules sont plus différenciées, et d'autre part, que la nocivité se manifeste différemment sur les noyaux des tissus méristématiques et sur ceux de la coiffe et des tissus adultes; les premiers subissent une dégénérescence suivant le mode *pynose*, les seconds suivant le mode *karyorhexis*, chaque mode étant vraisemblablement en rapport avec l'état particulier des colloïdes nucléaires.

La non-identité de résistance et des processus de dégénérescence, pour les noyaux quiescents des régions supra-méristématiques et des tissus adultes d'une part et ceux du méristème (interphasiques) d'autre part pourrait s'expliquer par un équilibre différent des phases colloïdales dans ces deux types de noyaux, le degré de dispersion de la substance chromatique étant plus élevé dans un noyau interphasique que dans un noyau quiescent.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le pouvoir de concentration du cytoplasme : Formation de cristaux par des grains de pollen, à partir du rouge neutre.*
Note de M. L. PLANTÉFOL, présentée par M. L. Blaringhem.

Les études physiologiques récentes ont montré l'importance du pouvoir de sélection présenté par le cytoplasme. De deux substances également dissoutes dans le milieu en contact avec la cellule, l'une pourra être accumulée au sein du cytoplasme dans les vacuoles, l'autre en sera presque absente. L'activité physiologique du protoplasme entretient donc un déséquilibre entre la cellule et son milieu, soit qu'elle concentre, soit qu'elle exclue telle ou telle substance.

Les colorations vitales des vacuoles ont fourni depuis longtemps des exemples frappants établissant le pouvoir de concentrer. Pfeffer a montré

que dans une solution de bleu de méthylène paraissant à peine teintée sous plusieurs centimètres d'épaisseur, des vacuoles dont le diamètre n'était que de quelques μ devenaient intensément colorées. Imaginons que le phénomène de concentration se poursuive : si le colorant est à l'état dissous dans la vacuole, nous pourrions le voir, dépassant la saturation, se déposer en cristaux ; à vrai dire, on ne connaît jusqu'ici aucun exemple d'un tel fait : à forte concentration, le colorant vital devient toxique ; le cytoplasme commence à se teindre, tandis que le colorant abandonne les vacuoles.

Au cours de recherches physiologiques sur la germination du grain de pollen, j'ai rencontré un cas où la concentration d'un colorant vital amène à la formation de cristaux. L'interprétation des phénomènes observés est d'ailleurs rendue un peu délicate par la structure cytologique particulière présentée par le grain de pollen.

Le séjour de grains de pollen provenant de *Prunus amygdalus* Stokes, *P. spinosa* L., *P. cerasifera* Ehrh. subsp. *divaricata* dans des solutions de rouge neutre allant de 5 pour 100 000 à 7,5 pour 10 000, détermine, en une ou quelques heures, la formation de cristaux rouges à l'intérieur des grains.

Ces cristaux peuvent présenter des dimensions et des modes de groupement divers : aiguilles ténues et relativement courtes, éparses dans tout le cytoplasme ; asters de cristaux, de 1 à 6 dans la cellule ; longues aiguilles rectilignes, tantôt épaisses et d'aspect rigide, groupées en faisceaux denses, tantôt amincies vers leurs pointes qui, souples, semblent se mouler contre l'intine.

La composition chimique des cristaux est difficile à démontrer. Leurs caractères de solubilité sont ceux du rouge neutre ; de même aussi certains groupements de cristaux ne sont pas sans analogie avec ceux des cristaux de rouge neutre, obtenus à partir de solutions alcooliques. Les conditions dans lesquelles on les fait naître dans les grains de pollen, sans pouvoir obtenir rien de comparable *in vitro*, en présence même des constituants du grain de pollen, excluent l'hypothèse d'une combinaison chimique où s'engagerait la molécule de rouge neutre. Il y aurait donc ici réalisation d'une concentration du colorant suffisante pour amener une cristallisation.

Ce phénomène comporte d'ailleurs l'entrée en jeu d'une activité physiologique : il ne se produit que dans les grains à l'état de vie et pour des concentrations de rouge neutre auxquelles le colorant n'est pas encore toxique. Il demande la présence de sucre dans le milieu, assurant la nutrition du grain. Enfin le développement de cristaux n'entrave pas la germination.

Il est très difficile de suivre les phases du développement de ces cristaux et de préciser sur quel substrat ils prennent naissance. Les propriétés spécifiques du rouge neutre, colorant vital des vacuoles, suggèrent de surveiller l'évolution de celles-ci :

a. Dans le grain qui se gonfle et germe, les vacuoles ne sont pas visibles : elles ne prennent pas de coloration vitale et sont impossibles à distinguer par ce moyen des autres granulations (amidon, chondriosomes) que renferme le cytoplasme.

b. On voit quand la germination se développe, se réaliser deux sortes de vacuoles :

1. Dans le grain apparaissent des vacuoles aqueuses, légèrement teintées par le rouge neutre, et dont la croissance chasse par un pore pollinique la masse cytoplasmique du grain de pollen.

2. Dans le tube pollinique, après imbibition totale de la masse cytoplasmique, se réalise un système canaliculaire qui, parfois, se teinte en rose par le rouge neutre et qui devient l'origine de vacuoles à contour défini.

Les unes et les autres se diluent progressivement et ne sont certainement pas en relation avec la formation des cristaux.

c. A ces vacuoles aqueuses, diverses observations ont opposé des éléments sensiblement sphériques, à contenu condensé et peu imbibable, dont le caractère de colorabilité par le rouge neutre semble faire un autre type de vacuoles. Il est possible que ce type soit toujours présent dans ces grains de pollen et corresponde à une partie des granulations cytoplasmiques qui sont normalement réfractaires aux colorations vitales. Divers arguments suggèrent que ces corps seraient les supports sur lesquels, par concentration du colorant, prennent naissance les cristaux de rouge neutre.

Les vitesses relatives avec lesquelles se produisent d'une part l'imbibition des divers éléments cytologiques du grain de pollen, d'autre part la concentration du colorant, peuvent expliquer la spécificité de ce phénomène, limité jusqu'ici au genre *Prunus* : elles expliquent aussi cette croissance de cristaux, en dehors même d'un suc vacuolaire, au sein du cytoplasme.

BIOLOGIE AGRICOLE. — *Influence de divers facteurs sur le développement de l'inflorescence des céréales*. Note ⁽¹⁾ de M. E. MIEGE, présentée par M. L. Blaringhem.

Nous avons recherché, pendant neuf années consécutives, quels étaient le mode de formation et l'allure du développement de l'inflorescence chez plusieurs variétés de différentes espèces de céréales (*Triticum vulgare* H., *Triticum durum* Defs., *Hordeum tetrastichum* K., *Avena algeriensis* T.). Tous les examens ont été effectués au microscope binoculaire (oc. 3, obj. f. 33), après dégagement à la main des feuilles; ils ont porté sur des plantes cultivées soit en sol siliceux pauvre, soit en terreau, avec addition ou non d'engrais minéraux (superphosphates de chaux, chlorure de potassium, nitrate de chaux) ou organiques (fumier de cheval). D'autre part, et étant donnée l'influence que quelques auteurs [Popoff, 1925, Radoëff ⁽²⁾] ont attribué à la stimulation des semences sur la croissance des végétaux, certains lots de graines ont été soumis à divers traitements : trempage pendant 3 heures dans l'eau ordinaire, dans une solution de germisan à 0,5 pour 100, dans une solution de sulfate de manganèse à 0,5 pour 100, enrobage dans de la poudre de charbon de bois imbibée de nitrate de potasse. Voici les résultats :

I. Les travaux de G. H. Jensen (1918) et de J. Percival (1921) ont été pleinement confirmés en ce qui concerne l'époque d'apparition de l'inflorescence à l'intérieur de la tige, à savoir que la différenciation de l'épi est visible dans le blé, dès le dix-huitième jour qui suit le semis. La formation, sur le bourgeon terminal, des bourrelets latéraux qui constitueront les futurs épillets a lieu du trentième au cinquantième jour chez *Triticum* et *Hordeum*, selon les années et les variétés; toutes les pièces des épillets (glumes, glumelles, etc.) atteignent leur forme et leur taille définitives, de cinquante à quatre-vingt-dix jours après les semailles. La formation de l'inflorescence des céréales est donc extrêmement précoce, et cette constatation présente une grande importance pratique.

II. La rapidité du développement de l'épi, comme ses dimensions, sont

⁽¹⁾ Séance du 4 juillet 1932.

⁽²⁾ RADOEFF, *Recherches sur la stimulation de la croissance* (*Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1527).

profondément influencées par l'espèce et la variété, ainsi qu'en témoignent les quelques chiffres suivants, pris dans l'ensemble des observations (Tableau I).

TABLEAU I. — *Développement des inflorescences en millimètres.*

Age de la plante.	<i>Triticum vulgare</i> H.		<i>Triticum</i>	<i>Hordeum</i>	<i>Avena</i>
	Var. n° 386 précoce.	Var. n° 353 tardive.	<i>durum</i> Desf. Var. n° 250.	<i>tetrastichum</i> K. Var. n° 3.	<i>algeriensis</i> T. Var. n° 238.
37 jours.....	0,6	0,3	0,3	0,5	0,2
51 "	2,2	1,1	0,7	1,9	0,4
65 "	3,5	2	1,2	2,5	0,4
79 "	8	3	2,4	3,6	0,6
93 "	28	3,5	2,4	4,3	0,75
107 "	108	6,4	4,5	5,1	1,5
121 "	115	10	11	41	4,6
135 "	118	—	28	110	10
149 "	—	—	75	115	250
163 "	—	193	89	—	380
177 "	—	200	—	—	425

L'allure de la croissance de l'inflorescence est régulière, progressive, et rapide chez les races hâtives de *Triticum vulgare* H. : elle est d'abord très lente et ne se déclenche qu'après le quatrième mois dans les types tardifs de la même espèce : *Triticum durum* Desf., toujours tardif, présente le même mode de développement que ces derniers, et *Hordeum tetrastichum* K., bien que très précoce, affecte le même comportement, encore exagéré dans *Avena*.

TABLEAU II. — *Développement comparé des plantes et des épis de Tr. durum.*

Age.	Hauteur de la plante (en cm.).			Longueur de l'épi (en mm.).		
	Témoin.	Engrais complet.	Fumier.	Témoin.	Engrais complet.	Fumier.
18 jours.....	18	18	10	—	—	—
27 "	24,5	22,8	25	0,38	0,32	0,30
44 "	29,8	27	29,5	0,54	0,46	0,60
69 "	37,2	35	36,5	1,05	1,4	1,10
90 "	43,7	59,2	83,3	1,85	11	16
118 "	65	96	107,6	33	145	163
132 "	70	111	135	52	165	170
146 "	79	125	147	135	180	200
153 "	122	129	157	182	231	240

III. L'influence de la fumure n'a pas été immédiate et s'est exercée

parallèlement sur la plante et son inflorescence, mais elle a été plus rapide sur cette dernière; celle des engrais organiques s'est montrée plus précoce et plus profonde que celle des engrais minéraux; sur *Triticum vulgare* H., les éléments les plus efficaces ont été la potasse, puis l'azote dans le terreau, et l'azote puis la potasse dans le sable; la croissance de l'épi de *Triticum durum* Desf. a été surtout favorisée, dans le sable, par la chaux, puis par l'azote, et le moins par la potasse.

IV. D'autre part, si les stimulants employés ont montré une certaine influence sur la germination et la vigueur des plantes entières, ils n'en ont manifesté qu'une très faible ou insignifiante sur la croissance de l'inflorescence.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur l'effet et la loi de Mach.*

Note de M. B. DEMETROVIĆ, présentée par M. M. de Broglie.

Le phénomène de Mach et la loi qu'il en a déduite sont presque inconnus des physiciens; cependant les phénomènes où cet effet apparaît peuvent être observés presque partout où il existe un flux lumineux. C'est un fait bien connu qu'une frange très lumineuse apparaît à la séparation de la pénombre et de la pleine lumière. L'existence de cette frange constitue l'effet de Mach tel que Mach (E. MACH, *Sitzungsber. Akad. Wien, Math.-Nat. Klasse*, 2 Abt. 52, 54 et 57, 1865-1868) l'a défini et étudié. Un examen attentif montre aussi qu'entre l'ombre géométrique et la pénombre il existe une deuxième frange très étroite, plus sombre que l'ombre même. L'existence de ces deux franges, et des autres franges obtenues dans différentes conditions expérimentales et fournissant une répartition semblable de l'intensité lumineuse, provient, d'après Mach, d'un phénomène rétinien provoqué par un changement brusque dans la variation de l'intensité lumineuse d'une surface éclairée. De la constatation de ces phénomènes, Mach tire la loi suivante: « Partout où la courbe d'intensité lumineuse d'une surface éclairée présente un coude concave ou convexe vers l'axe des abscisses cet endroit paraît plus clair ou plus obscur que ses alentours. »

Il est bien évident qu'il faut dans le cas de franges lumineuses au bord d'une pénombre, penser tout d'abord à un phénomène de diffraction, compliqué par la largeur de la source; les physiciens qui ont étudié ces phénomènes, en les rapportant à la loi de Mach, n'ont pas fait intervenir l'influence de la diffraction sur l'aspect de la pénombre. Ayant abouti à la suite de ses

expériences, à la nécessité d'étudier cette influence. Wolfers⁽¹⁾ entreprit une recherche quantitative sur l'influence de la largeur de source: il trouva que le premier maximum, même avec les sources très larges reste assez fortement accusé, tandis que les autres sont très estompés. Ainsi d'après cette recherche la frange lumineuse à la limite de la pénombre n'est que la frange de diffraction correspondant au premier maximum. Mais, quoique la frange apparaisse très lumineuse, le microphotomètre l'enregistre comme très faible. A vrai dire, les conditions n'étaient pas très favorables pour un enregistrement rigoureusement proportionnel à l'intensité du noircissement, cependant l'effet ainsi décelé se manifeste beaucoup plus faible qu'il n'apparaît à l'œil, et les défauts de proportionnalité de l'enregistrement ne suffisent pas, semble-t-il, à expliquer la différence.

On peut se demander s'il n'est pas possible de trouver dans les autres cas où apparaît l'effet Mach un effet physique agissant dans le même sens et se superposant. Il existe dans le domaine des rayons X certains effets qu'on peut expliquer comme provenant de la réflexion de la réfraction de ces rayons. Walter⁽²⁾ a essayé d'expliquer plusieurs de ces effets en appliquant seulement la loi de Mach. Nous avons déjà montré comment on peut expliquer la frange noire bordant l'ombre d'un écran radiographié, en supposant qu'il existe pour les rayons X comme pour la lumière un angle limite de réflexion régulière (3). Par des considérations analogues d'optique géométrique en étudiant les effets obtenus par radiographie d'écrans qui présentent des surfaces convexes ou concaves ou des arêtes, nous sommes arrivé à la conclusion suivante: partout où l'on obtient avec les rayons X un de ces effets que Walter attribue seulement à l'effet de Mach, les lois de l'optique géométrique conduisent à admettre l'existence d'un effet de même sens que celui de Mach.

Nous avons également pu, en faisant varier l'intensité relative de la pénombre par l'augmentation de la distance entre un écran et un film radiographique, distinguer une frange noire à la limite de la pleine lumière et de la pénombre: cette frange serait due à la diffraction par le bord et correspond à ce qu'on peut attendre, étant donnée la largeur de source.

La grande visibilité de ces effets, la possibilité de leur trouver des expli-

(1) F. WOLFERS, *Journ. de Phys.*, 6, 1915, p. 305.

(2) B. WALTER, *Fortschritte a. d. Geb. d. Roentgenstr.*, 23, 1917, p. 88; 27, 1918, p. 171 et 45, 1932, p. 450.

(3) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 699.

cations physiques et le fait qu'ils se manifestent très faiblement à l'examen microphotométrique nous conduisent à compléter la loi de Mach pour la mettre en accord meilleur avec les mesures microphotométriques et les lois physiques : si, aux conditions exigées pour que le phénomène rétinien ait lieu, se superpose un effet physique même très faible mais de même sens que l'effet Mach, l'effet physique augmente l'intensité de l'effet physiologique et par l'intermédiaire de ce dernier devient très visible.

Cette association est aussi suggérée par les recherches de Walter sur l'influence de la solarisation sur la visibilité de l'effet Mach, recherches entreprises après la constatation microphotométrique d'un faible noircissement à l'endroit où l'on observe la frange noire.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur l'action hyperglycémiant du sulfate d'hordénine*. Note de M. G. TANRET, présentée par M. A. Desgrez.

Adrénaline, éphédrine et hordénine (toutes deux isomères) sont les types classiques des substances sympathomimétiques : à une évidente parenté chimique correspond une parenté des propriétés physiologiques, toutes trois par exemple provoquant l'hypertension et la vasoconstriction du système artériel. Mais tandis que le pouvoir hyperglycémiant de l'adrénaline et celui de l'éphédrine sont bien connus, aucune recherche, à notre connaissance, n'a été faite sur l'action exercée par l'hordénine sur la glycémie. Cette action est très nette, ainsi que le montrent les expériences suivantes :

I. EXPÉRIENCE SUR LE LAPIN. — *Voie intraveineuse*. — A douze lapins, groupés en quatre séries, on a injecté dans la veine marginale de l'oreille les doses suivantes de sulfate d'hordénine : 0^g,25 par kilogramme (dose subtoxique), 0^g,15, 0^g,05 et 0^g,01. L'augmentation de la glycémie, mesurée pendant 7 heures, a été respectivement de 74,2 pour 100, de 36,3 pour 100, de 22,6 pour 100 et de 14,7 pour 100, l'hyperglycémie atteignant son maximum au bout de la première heure et décroissant ensuite lentement.

Voie sous-cutanée. — L'augmentation de la glycémie est manifeste, mais moins élevée que par voie intra-veineuse, atteignant par exemple 17,9 pour 100 pour la dose de 0^g,15 sulfate d'hordénine par kilogramme.

II. EXPÉRIENCES SUR LE CHIEN. — *Voie intraveineuse*. — Injecté dans la saphène aux doses de 0^g,15, 0^g,05 et 0^g,01 par kilogramme, le sulfate d'hordénine a amené des augmentations de glycémie, au cours de la première heure, de 58,3, de 41,2 et de 7,9 pour 100. La dose de 0^g,15 par kilogramme a amené, en même temps, une très légère glycosurie : 0^g,30 glucose pour l'urine de 24 heures.

Voie sous-cutanée. — L'augmentation de la glycémie, pour un chien à 0^g, 15 sulfate d'hordénine par kilogramme a été de 37,5 pour 100.

III. Cette action hyperglycémiant se semble due à une décharge d'adrénaline provoquée par l'injection d'hordénine : on la supprime par l'ablation des surrénales. Deux chiens de même poids subissent une double surrénalectomie : l'un sert de témoin : l'autre, après ablation de la seconde surrénale, reçoit une injection intraveineuse de 0^g, 15 sulfate d'hordénine par kilogramme. Chez ces deux chiens surrénalectomisés, la baisse de glycémie, mesurée pendant 7 heures, est parallèle et comparable.

Ce mécanisme est du reste indépendant de celui qui préside à l'augmentation de la pression. En effet, si l'on décapsule un chien et qu'on lui injecte, à plusieurs reprises, 2^{ms} sulfate d'hordénine par kilogramme, il montre chaque fois une élévation notable de la pression sanguine, de même ordre de celle qu'il présentait avant surrénalectomie, l'hordénine ayant par conséquent aux faibles concentrations une action vaso-constrictive directe sur le système vasculaire.

IV. L'hordénine, par ses propriétés, se range dans la classe des sympathomimétiques vrais. Son action hypertensive (2^{ms} par kilogramme) est en effet inversée par l'injection préalable d'yoimbine (0^{mg}, 5 par kilogramme). L'yoimbine, en même temps, supprime totalement l'action hyperglycémiant de l'hordénine, les deux alcaloïdes ayant été expérimentés aux doses de 0^{mg}, 5 par kilogramme pour le premier, et de 0^g, 15 par kilogramme pour le second.

Par contre, l'inversion de l'effet hypertenseur ne se produit pratiquement pas avec l'ergotamine, du moins aux doses de 0^{mg}, 1 ergotamine par kilogramme qui inversent l'effet de l'adrénaline, et l'hypertension hordénique garde alors toute sa valeur. Ce n'est que pour des doses élevées et dangereuses de 1^{mg} à 1^{mg}, 5 d'ergotamine par kilogramme qu'on peut constater, non pas un effet dépresseur de l'hordénine, mais la stabilisation de la pression, l'allure générale des tracés prenant l'aspect d'une ligne droite. On sait pareillement que dans le cas de l'éphédrine l'ergotamine peut provoquer la disparition de l'effet vasoconstricteur de l'amine, mais ne l'inverse pas : l'hordénine, dans le cas présent, se rapproche donc plus de l'éphédrine que de l'adrénaline. Parallèlement à l'yoimbine, l'hyperglycémie provoquée par l'hordénine (0^g, 15 par kilogramme) est diminuée fortement par l'ergotamine (0^{mg}, 1 par kilogramme) : elle n'est transitoire et modérée que pendant la première heure qui suit l'injection d'hordénine.

Comme avec les autres sympathomimétiques, l'action hypertensive de

l'hordénine (2^{me} par kilogramme) est sinon augmentée, du moins nettement prolongée par l'injection préalable de cocaïne (1^{me},5 par kilogramme) : la durée de la phase d'hypertension est ainsi doublée, le retour à la pression normale se faisant en lysis.

En résumé, l'hordénine, à doses suffisantes, possède l'action hyperglycémiant des substances sympathomimétiques vraies (adrénaline, éphédrine). Il est intéressant de constater que la substance végétale où E. Léger l'a découverte, l'orge germée, contient à la fois un principe hypoglycémiant dont l'existence a été mise récemment en évidence (1), et un alcaloïde hyperglycémiant dont l'action est établie par les précédentes recherches.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Analyse expérimentale de la disparition du pouvoir de régénération d'une tête dans la région moyenne du corps, chez les Lombriciens*. Note de M. MARCEL AVEL, présentée par M. Caullery.

Chez les Lombriciens, le pouvoir de régénérer une tête s'affaiblit progressivement à partir du 5^e segment, et devient exceptionnel du 15^e au 25^e ou 30^e. L'amputation des 25 ou 30 premiers segments n'est en général suivie d'aucune régénération. A un niveau plus postérieur encore, apparaît le pouvoir de régénérer antérieurement, avec un pourcentage restreint, non plus une tête, mais une queue hétéromorphe. J'ai entrepris l'étude expérimentale de cette disparition du pouvoir de régénérer la tête dans la région moyenne du corps (que j'appellerai, pour abrégé, région neutre).

1^o J'ai montré précédemment (*Comptes rendus*, 194, p. 2334) qu'on pouvait obtenir la régénération d'une tête dans la région neutre, en y transplantant le tégument dorsal ou, mieux encore, le tégument ventral des segments céphaliques. Dans ce dernier cas, les têtes régénérées peuvent être entièrement normales, et toutes leurs parties sont bien raccordées aux organes correspondants de la région neutre. Ces expériences, et d'autres analogues, qui seront publiées dans un Mémoire complet, permettent de conclure qu'aucun organe de la région neutre n'exerce d'action inhibitrice sur la régénération d'une tête, et que l'absence de régénération d'une tête après simple amputation aux niveaux moyens du corps est due à une perte réelle du pouvoir régénérateur.

(1) J. BOUCHER, E. DONARD et H. LABBÉ, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1298 et 1299.

2° Si l'on enlève, dans la zone neutre, une portion importante du tégument, ou de la chaîne nerveuse, les parties ainsi enlevées se régénèrent parfaitement. Les tissus de cette région sont ainsi capables de fournir une masse de tissus nouveaux aussi importante que celle qui serait nécessaire pour la régénération d'une tête. Le pouvoir de prolifération est donc présent dans la région neutre, et la perte du pouvoir de régénérer une tête dans cette région semble ainsi, par exclusion, devoir être rapportée à une perte du pouvoir organisateur.

J'ai pu apporter une preuve expérimentale directe de cette conception. J'ai établi, dès 1930 (*Comptes rendus*, 191, p. 78), qu'on provoquait à volonté la poussée de têtes surnuméraires dans la région céphalique en déviant la chaîne nerveuse ventrale dans une fenêtre pratiquée dans la paroi du corps. Depuis 1930, j'ai utilisé cette technique pour explorer le pouvoir régénérateur du tégument aux différents niveaux du corps. J'ai pu ainsi obtenir d'une manière pratiquement constante des têtes surnuméraires, de structure normale, du 5° au 15° segment. Plus postérieurement l'apparition de têtes surnuméraires devient rare. Elle ne se produit plus à partir du 20° ou 25° segment. La déviation nerveuse, dans la région neutre, ne produit au maximum qu'une légère prolifération, sans trace d'organisation en une tête.

Pour une même région du tégument, la prolifération obtenue paraît d'autant plus grande que la chaîne nerveuse engagée dans la fenêtre tégumentaire appartient à un niveau plus antérieur. Cette particularité m'a conduit à effectuer l'expérience suivante, sur *Eisenia foetida*. Dans une première opération, j'enlève à l'animal les segments 11 à 32, puis je soude entre eux les fragments restants. On passe donc brusquement, chez les sujets ainsi raccourcis, du 10° au 33° segment. Après guérison complète, je dévie la chaîne nerveuse de manière que son extrémité correspondant au 4° segment se trouve engagée dans une fenêtre pratiquée latéralement au niveau des segments 34 à 36. Les deux opérations ont été bien réussies sur 12 sujets. Chez 3 d'entre eux, aucune prolifération ne s'est produite. Chez les 9 autres, et surtout chez 7 d'entre eux, il est apparu au point de déviation de la chaîne nerveuse, donc, dans la région neutre, un bourgeon de prolifération de taille notable, nettement supérieure à celle des plus petits bourgeons analogues qui se différencient toujours en tête dans la région céphalique; mais ce bourgeon ne s'est jamais organisé. La région neutre est donc dépourvue du pouvoir d'organiser une tête.

3° a. J'ai remplacé, comme il a été fait allusion au début de cette

Note, dans la région neutre, le tégument dorsal ou le tégument ventral par le tégument homologue de la région céphalique; *b.* inversement, dans la tête, j'ai remplacé la partie dorsale ou la partie ventrale du tégument par le tégument homologue de la région neutre. Dans tous ces cas, et d'une manière constante pour les expériences (*b.*), après ablation de la région antérieure au niveau des greffons, il s'est développé des régénérats de tête bien constitués, s'insérant à la fois sur le tégument céphalique et sur le tégument de la région neutre, paraissant ainsi formés en partie aux dépens de matériaux fournis par le tégument de la région neutre. Ce dernier seul étant incapable de donner naissance à une tête, mais non de proliférer, les expériences précédentes semblent indiquer, que les tissus indifférenciés provenant de la prolifération du tégument de la région neutre peuvent se différencier en tête, sous l'influence organisatrice de tégument céphalique. Toutefois, cette dernière notion est encore problématique, et ne pourra être considérée comme établie qu'après de nouvelles expériences.

En résumé, l'absence de régénération d'une tête sur la section antérieure après amputation dans la région moyenne du corps, chez les Lombriciens, est due à une perte réelle du pouvoir régénérateur dans cette région, et, plus précisément, à une disparition du pouvoir organisateur, le pouvoir de prolifération cellulaire étant encore notable. Les tissus indifférenciés formés, dans certaines conditions, aux dépens de cette région, semblent pouvoir s'agencer en une tête sous l'influence d'un organisateur convenable (tégument céphalique).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Études physico-chimiques sur les filtrats de bacilles acidorésistants de la tuberculose et de la fléole.* Note (1) de MM. A. MACHEBŒUF, G. SANDOR et C. NINI, présentée par M. A. Calmette.

Nous sommes partis de bacilles de Koch (souche bovine) et de bacilles de la fléole dont les cultures furent effectuées sur milieu de Sauton. Nous avons filtré les cultures sur papier sans stérilisation préalable, puis nous avons repris les bacilles par une solution de chlorure de sodium isotonique ou hypertonique suivant les cas. Les bacilles bien émulsionnés étaient maintenus à la glacière pendant plusieurs jours; au bout de ce temps nous avons filtré d'abord sur papier, puis ensuite sur bougie de porcelaine.

(1) Séance du 11 juillet 1932.

1° *Protéides*. — Les filtrats étaient limpides, incolores ou légèrement teintés en jaune. Ils contenaient dans le cas du bacille de Koch comme dans celui du bacille de la fléole, de très faibles quantités de protéides précipitant par l'acide acétique. La réaction d'Adamkiewitz était positive, la réaction du biuret était faiblement positive. Si les bacilles avaient été émulsionnés dans une solution saline hypertonique (5 pour 100), les filtrats étaient un peu plus riches en protéides que lorsque l'émulsion avait été faite dans une solution saline isotonique (0,9 pour 100). La réaction d'Adamkiewitz donne la même teinte que pour un sérum de Cheval dilué au centième, ce qui correspond à une teneur en protéides voisine de 0,5 à 0,8 pour 1000.

2° *Extrait lipoidique des filtrats*. — Pour obtenir cet extrait, nous avons ajouté, à un volume du filtrat, quatre volumes d'alcool à 96° et nous avons maintenu le mélange à l'ébullition pendant une heure. Lors de l'addition de l'alcool, le filtrat devient opalescent, mais ce n'est que très lentement que quelques flocons de coagulum se séparent pendant le chauffage. Après l'ébullition, nous avons filtré les solutions sur des filtres en verre poreux tarés et nous avons lavé le coagulum à plusieurs reprises à l'alcool bouillant puis à l'éther. Les solutions alcooliques et éthérées furent ajoutées au filtrat. Le coagulum fut lavé à l'eau bouillante puis desséché à l'étuve à 105° jusqu'à poids constant. Ce coagulum est constitué par l'ensemble des substances alcool-coagulables (protéides et éventuellement polyholosides). Voici les résultats de quelques déterminations :

Bacilles de la fléole (émulsionnés en ClNa à 9 pour 1000).....	0,4 pour 1000
Bacilles de la fléole (émulsionnés en ClNa à 50 pour 1000).....	0,5 »
Bacilles de Koch (émulsionnés en ClNa à 50 pour 1000).....	0,7 »

Les teneurs en coagulum ainsi obtenues sont bien d'accord avec les teneurs en protéides grossièrement estimées d'après la réaction d'Adamkiewitz, il ne semble donc pas qu'il y ait des quantités appréciables de polyholosides dans les coagulums pesés.

Les filtrats et les solutions alcool-éthérées de lavage contiennent l'extrait lipoidique. Après évaporation par distillation dans le vide à basse température, le résidu fut repris par l'éther. Sur une partie aliquote de la solution éthérée filtrée, on a déterminé la valeur antigène *in vitro* (déviation du complément). La presque totalité du pouvoir antigène *in vitro* du filtrat bacillaire étudié se trouvait dans la solution éthérée; c'est donc sur cet extrait que nous avons fait porter la suite de notre étude.

Les solutions éthérées furent évaporées à basse température et le résidu

fut maintenu dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant. Voici quelques résultats quantitatifs à ce sujet :

Filtrats de bacilles de la fièvre : L'extrait étheré total varie de 0^g,2 à 0^g,6 par litre de filtrat.

Filtrats de bacilles de Koch : L'extrait étheré total varie de 0^g,5 à 0^g,7 par litre de filtrat.

Il est intéressant de remarquer que cet extrait étheré bien desséché ne se dissout plus que partiellement dans l'éther anhydre; il reste un abondant résidu insoluble dans l'éther, formé de gouttelettes incolores, transparentes qui se dissolvent par contre instantanément dans l'alcool à 96° et *c'est dans cette solution alcoolique que se retrouve intégralement la propriété antigénique*, tandis que la fraction éthero-soluble ne présente pas de pouvoir antigène *in vitro*.

Pour savoir si les substances douées du pouvoir antigénique n'étaient pas des substances hydrosolubles entraînées en solution dans l'éther au cours de la première reprise par ce solvant, alors que la déshydratation des résidus n'était pas encore rigoureuse, nous avons opéré de la façon suivante :

Nous avons repris l'extrait étheré primitif bien déshydraté, successivement par de l'éther anhydre, par de l'eau, puis par de l'alcool.

L'éther dissout de petites quantités de substances, l'eau dissout la majeure partie du résidu, mais il reste une fraction insoluble dans l'éther et dans l'eau qui se dissout dans l'alcool et c'est cette fraction qui possède le pouvoir antigénique. Voici quelques résultats quantitatifs.

Filtrat de bacilles de Koch.

	Poids des divers extraits.	Pouvoir antigène.
	mg	
Extrait primitif	29	
Fraction soluble dans l'éther . . .	2,5	0
Fraction soluble dans l'eau . . .	19	0
Fraction soluble dans l'alcool . .	7	++

Ces recherches doivent être reprises sur de plus grandes quantités de substances, mais nous pouvons déjà noter quelques faits intéressants :

La solution étherée de l'extrait lipoïdique total de filtrats de bacilles acidorésistants donne par évaporation un résidu qui, après déshydratation complète n'est que partiellement soluble dans l'éther anhydre. L'eau dissout une partie du résidu insoluble dans l'éther, mais il reste une fraction insoluble dans l'éther et dans l'eau qui se dissout bien dans l'alcool. *Cette fraction alcoolosoluble est peu abondante, mais c'est elle qui possède le pouvoir antigène in vitro que présentait le filtrat bacillaire.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La lipase α et l'amylase dans le sang de quelques Crustacés.* Note ⁽¹⁾ de M^{me} Z. GRUZEWSKA, présentée par M. L. Mangin.

Le travail de Sellier, en 1902, nous donne quelques indications sur le pouvoir lipasique du sang des Crustacés. Ce pouvoir est exprimé en millièmes de molécule d'acide butyrique libéré. Ainsi, l'activité lipasique du sang de la Langouste (30' à 25'') est représentée par 7,5, celle de *Maia squinado* par 12, et celle de *Carcinus mænas* par 9.

Nous avons eu l'occasion d'étudier à Saint-Servan, en août et en septembre, l'activité lipasique du sérum, en fonction du temps, chez les mêmes Crustacés.

Technique. — Le sang est prélevé stérilement, on élimine les éléments figurés (*Maia sq.*, *Carcinus m.* et *Cancer pagurus*), ou l'on défibrine et centrifuge le coagulum (Langouste, Homard). 1 cm³ de plasma ou de sérum est maintenu à 41° ou à 37°, en présence de monobutyryne (à 1/300), ou de monoacétine (à 1 pour 100), un temps donné. La concentration ionique du sang des Crustacés est parfois assez élevée. Ainsi, le pH du sérum de la Langouste royale est 8,4, celui des autres espèces varie entre 7,6 et 7,8. Domboviceanu signale des valeurs analogues pour le sang de l'*Astacus fluviatilis*. Nos liquides de saponification sont amenés préalablement au pH 7, en présence du Rouge de phénol. Le temps d'action du sérum (à 37° ou 41°) sur les éthers gras et courts (10') pour une lipase active, comme celle de la Langouste, et plus prolongé (15') pour la lipase moins active des autres espèces. On titre l'acide mis en liberté chaque 10 minutes ou chaque 15 minutes pendant 1 heure et demie ou 2 heures. Nous avons employé pour le dosage des acides CO³Na²N/25, et le pouvoir lipasique du sérum est exprimé en pour 100 d'éther gras décomposé.

Ces recherches ont été effectuées avant que nous ayons étudié l'adsorption des acides gras par les protéines sériques ⁽²⁾. Il n'y a donc pas de tables de correction pour nos résultats numériques qui doivent être trop bas. Selon toute probabilité, en nous basant sur nos recherches effectuées sur le sérum de cheval, les chiffres que nous donnons ici, devraient être majorés environ de 10 pour 100. Voici, à titre d'exemple, quelques résultats :

1° *La Langouste.* — Les chiffres représentent les proportions des éthers gras, décomposés à 41°, chaque 10 minutes, en partant de 30 minutes.

⁽¹⁾ Séance du 11 juillet 1932.

⁽²⁾ M^{me} GRUZEWSKA et G. ROUSSEL, *Le dosage des acides gras dans les liquides de saponification, en présence des éthers gras et du sérum sanguin.* C. R. des séances de la Société de Biologie, 109, 20 février 1932, p. 523.

Monobutyryne : 8,28 ; 11,41 ; 13,80, 14,53 ; 16,37 ; 18,41.

Monoacétine : 2,81 ; 3,41 ; 4,13 ; 4,70 ; 4,83 ; 5,21

2° *Carcinus mænas*. — Les proportions des éthers gras décomposés à 41°.

Titration des acides gras chaque 15 minutes pendant 2 heures.

Monobutyryne : 3,4 ; 5,98 ; 7,35 ; 9,20 ; 10,77 ; 11,04 ; 11,04.

Monoacétine : 0,76 ; 1,31 ; 2,19 ; 2,19 ; 2,46 ; 2,31.

3° *Maia squinado*. — Monobutyryne : 2,28 ; 5,05 ; 6,69, 8,74 ; 9,94 ; 10,48.

Monoacétine : 1,31, 1,64 ; 2,28 ; 2,70 ; 2,96 ; 2,96 ; 3,18.

4° Le sang de Homard ne possède aucun pouvoir lipasique. Dans un seul cas (individu femelle), nous avons obtenu la formation de traces d'acide après 1 heure et demie de contact à 37°.

5° Le sang de Tourteau nous a donné un résultat analogue. Une seule fois, après 24 heures de séjour à 41°, nous avons trouvé une certaine quantité d'acide dans notre liquide de saponification. Le sérum et le plasma bouillis, de tous ces Crustacés, n'ont aucune action sur les éthers gras.

L'amylose. — Nous avons recherché aussi la présence de l'amylose et du sucre libre dans le sérum de ces Crustacés. Voici les résultats :

a. Pas de substances réductrices dans le sang des cinq espèces que nous avons étudiées.

b. Tous les plasmas et tous les sérums contiennent une amylose plus ou moins active. Ainsi, le plasma de *Maia* (1^{cm³}), mis en contact à 37° avec 10^{cm³} d'une solution d'empois d'amidon de riz à 1,05 pour 100, a transformé environ 21,2 (exprimé en glucose) pour 100 d'amidon en 20 heures. Celui de *Tourteau*, dans les mêmes conditions, n'en a hydrolysé (en 24 heures) que 17,77 pour 100.

Conclusions. — 1° La lipase α a été mise en évidence (août et septembre) dans le sérum de la Langouste, dans le plasma de *Carcinus mænas*, et dans celui de *Maia*. A la même époque, ce ferment manque presque totalement dans le sang de Homard et dans celui de Tourteau. Cette absence de ferment saponifiant est peut-être en rapport avec les changements de la composition du sang des Crustacés, pendant l'époque de la mue.

2° Les courbes d'activité lipasique, en fonction du temps, sont caractéristiques pour chaque espèce. La lipase α du sérum de la Langouste est la plus active.

3° Le rapport du pouvoir lipasique du sérum des Crustacés sur les éthers gras, butyrique et acétique, par rapport à leur poids moléculaire, se rap-

proche sensiblement de l'unité. Tandis que ce rapport, pour le sérum de cheval, est représenté en moyenne par 1,9.

4° La liqueur de Fehling ne fait apparaître aucune réduction avec le sérum et le plasma des Crustacés cités plus haut.

5° Nous avons constaté la présence de l'amylase dans tous les sérums et dans tous les plasmas que nous avons étudiés.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Fixation de l'eau par la cellulose*. Note de M. G. CHAMPETIER, présentée par M. G. Urbain.

L'étude de l'absorption de l'eau par la cellulose a déjà fait l'objet d'un nombre important de travaux, mais les opinions les plus diverses ont été émises au sujet du mode de fixation de l'eau dans cette réaction ⁽¹⁾.

Certains auteurs ne voient dans le gonflement de la cellulose par l'eau qu'un phénomène physique d'adsorption d'eau à la surface des micelles de cellulose ⁽²⁾, alors que d'autres considèrent qu'il s'agit d'un phénomène d'ordre chimique résultant d'une véritable hydratation de la cellulose ⁽³⁾.

En fait, les résultats obtenus jusqu'alors ne permettent pas de discriminer d'une manière certaine entre les deux modes de fixation. C'est pour cela qu'il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de la fixation de l'eau par la cellulose en utilisant une méthode physico-chimique qui a déjà donné des résultats indiscutables dans l'étude des systèmes chimiques minéraux : en l'occurrence, la *méthode des restes* de Schreinemakers modifiée convenablement pour l'adapter au cas envisagé.

La méthode consiste à étudier le système ternaire formé par la cellulose, l'eau et un corps ne se combinant pas à la cellulose. Le choix de ce dernier corps est cependant assez délicat. Les conditions suivantes doivent en effet être requises : le corps employé ne doit pas donner de combinaisons d'addition ou de substitution avec la cellulose, même en très faible quantité; il ne doit pas déterminer d'hydrolyse de la cellulose; enfin il doit être dosable

⁽¹⁾ G. SCHWALBE, *Zeit. angew. Chem.*, 21, 1908, p. 400 et 1321; W. A. DAVIES et J. V. EYRE, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 104, 1923, p. 512; A. R. URQUHART et A. M. WILLIAMS, *J. Text. Inst.*, 15, 1924, p. 138, 433, 559 et 16, 1925, p. 155.

⁽²⁾ J. R. KATZ, *Proc. Amst.*, 27, 1924, p. 505.

⁽³⁾ S. E. SHEPPARD et P. T. NEWSOME, *Jour. of Phys. Chem.*, (I), 34, 1930, p. 1158.

facilement avec précision, ceci afin d'éviter d'accumuler les erreurs expérimentales sur l'eau qui ne peut être dosée que par différence. Ces conditions sont satisfaites par l'hyposulfite de sodium qui peut être dosé volumétriquement d'une manière très précise dans les plus larges limites de concentration.

La technique opératoire est la même que celle qui a été décrite dans une Note précédente, lors de l'étude des alcalicelluloses (¹) : la cellulose imprégnée de la solution d'hyposulfite de sodium est soumise à un essorage progressif et diverses prises d'essai effectuées en cours d'essorage sont analysées. Pour un même poids de cellulose, la variation de la quantité d'eau contenue dans les prises d'essai est représentée par une droite. Les droites relatives à des concentrations différentes d'hyposulfite de sodium se coupent en un même point qui correspondrait à l'analyse de prises d'essai qui, par suite d'un essorage limite, ne contiendraient plus de la solution mère d'hyposulfite de sodium. Les valeurs des coordonnées du point de rencontre des droites relatives aux diverses concentrations des solutions d'hyposulfite de sodium montrent que, d'une part, l'hyposulfite de sodium ne se fixe pas sur la cellulose mais que, d'autre part, la cellulose fixe une certaine quantité d'eau.

La quantité d'eau fixée par la cellulose native (linters de coton ou ramie) correspond sensiblement à 0^{mol} , 5 d'eau par groupe hexose $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$; pour la cellulose mercerisée, la quantité d'eau fixée est deux fois plus grande et sensiblement égale à 1^{mol} d'eau par groupe hexose.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Nature de la cellulose.	Concentration de la solution d'hyposulfite de sodium en gr du sel hydraté par litre.	Molécules d'eau fixées par $1\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.
Linters de coton natifs.....	125	0,55
	250	0,56
	500	0,45
Ramie native.....	400	0,46
Linters de coton mercerisés par Na OH 15 %	125	1,13
	250	0,96
	400	0,95
Linters de coton mercerisés par Na OH 23 %	125	0,98
» Na OH 34 %	125	1,24
» Na OH 40 %	250	1,12
Ramie mercerisée par Na OH 15 %	200	1,08

(¹) G. CHAMPETIER, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1593.

Des résultats concordants ont été également obtenus en étudiant le système cellulose-eau-pyridine :

Nature de la cellulose.	Concentration de la solution de pyridine en gr par litre.	Molécules d'eau fixées par $1\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$.
Linters de coton natifs.....	{ 600	0,42
	{ 700	0,49
Linters de coton mercerisés par NaOH 16 %.....	{ 500	1,30
	{ 700	1,0

L'existence de rapports stoechiométriques simples entre la cellulose et l'eau fixée conduit à envisager l'existence de deux hydrates de cellulose répondant aux formules suivantes $2\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ pour la cellulose ordinaire et $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ pour la cellulose mercerisée.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Influence des électrolytes, en particulier du chlorure de sodium, sur les protéides sériques.* Note de MM. MAURICE PIETTRE ET ANDRÉ GUILBERT, présentée par M. Achard.

Dans des travaux antérieurs, l'un de nous ⁽¹⁾, étudiant les électrolytes fortement dissociables, acides et bases, en solution étendue, sur les protéides isolées du sérum par la *méthode à l'acétone*, et plus particulièrement sur la sérum-albumine, a montré notamment que la courbe d'ionisation de HCl, dans la zone des pH comprise entre $\text{pH} = 2$ et $\text{pH} = 3$, n'est nullement modifiée par la présence de cette substance protéique à 1 pour 100, contrairement aux travaux de J. Loeb. Puis il a établi ⁽¹⁾ que, pour des concentrations en $\text{HCl} > \text{N}/500$, il se produit un brusque décalage de $\text{pH} = 3$ à $\text{pH} = 5,1$ explicable par des phénomènes d'adsorption confirmés d'autre part par la méthode colorimétrique.

Nous nous sommes proposé d'examiner l'action sur les protéides sériques des électrolytes peu dissociables et plus spécialement dans cette première Note, du chlorure de sodium. Ce sel, en solution de concentration moyenne, comme d'ailleurs les autres sels alcalins ou alcalino-terreux à cations de

(1) MAURICE PIETTRE, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1657, et 192, 1931, p. 894.

différentes valences, possède la curieuse propriété de disperser activement la *myxoprotéine*. Encore humide, ou après dessiccation sur vide sulfurique, cette substance protéique se gonfle au contact des sels neutres, devient transparente puis se disperse en donnant des liqueurs à peine opalescentes. Il nous a paru intéressant d'étudier avec la technique physique, cette action, jusque-là inexpliquée, du chlorure de sodium sur la *myxoprotéine*.

L'étude de la *conductibilité électrique* de différentes concentrations de NaCl en présence des protéides sériques, nous a semblé devoir apporter des indications notamment sur l'existence possible de phénomènes d'adsorption.

I. A la méthode de Kohlrausch, avec laquelle il est toujours difficile de tenir compte de l'influence de la capacité des électrodes, nous avons préféré, sur les indications de M. Darmois, la *mesure directe des conductibilités, en courant continu*, par la méthode de Lippmann ou d'opposition, en utilisant comme dérivation des électrodes au calomel.

Le tube classique utilisé dans cette méthode a été réduit, afin d'opérer sur des volumes d'électrolytes d'environ 16^{cm}³. Les électrodes au calomel remplies de solution saturée de chlorure de potassium ont été légèrement modifiées, pour mettre les robinets à l'abri des sels rampants. Notre attention a surtout été portée sur les contacts électrodes au calomel et solutions à étudier, afin d'éviter toute trace de diffusion. Au dispositif employé en pareil cas, consistant en un tube intermédiaire en U rempli d'une solution saturée de chlorure de potassium immobilisé par un gel de gélatine ou mieux d'Agar-Agar, nous avons substitué une *petite ampoule terminée à ses deux extrémités par des prolongements capillaires*. Ces ampoules, remplies par le procédé habituel, sont préparées à l'avance et se conservent très longtemps; il suffit de couper, à la lime, les deux pointes au moment de s'en servir.

Cette technique, mise au point par l'un de nous avec la collaboration de M. Morsier, diminue très fortement la surface de contact avec la solution étudiée et par cela même réduit la diffusion. Celle-ci ne devient sensible qu'au delà de N/100 et réellement gênante à partir de N/750. Il nous a été toujours possible, en relevant les courbes de la tension et du courant en fonction du temps, à partir de la mise en contact des électrodes, de déterminer les valeurs correspondant à l'état initial avant toute diffusion.

Les électrodes ont été comparées entre elles par l'intermédiaire de la solution à étudier et les mesures ont été faites pour plusieurs valeurs du courant afin de contrôler l'absence de polarisation.

Voici les chiffres obtenus, aux diverses concentrations en NaCl, exprimés en ρ (résistivité) et en c (conductibilité), à la température $t = 24^\circ$:

Concentrations en NaCl.	ρ .	c .
N/10.....	83,5	0,0120
N/50.....	455	0,0022
N/100.....	890	0,00112
N/250.....	1960	0,00051
N/500.....	4750	0,000210
N/750.....	7390	0,000135
N/1000.....	10250	0,0000975

La courbe représentative de ρ et de c en fonction de la concentration construite en coordonnées logarithmiques est rectiligne sur toute l'étendue de la zone étudiée.

Les mesures, en présence des trois protéides sériques, ont été faites dans les mêmes conditions et répétées trois fois au minimum pendant une durée ne dépassant pas trois minutes.

L'addition de ces substances, aux diverses concentrations salées, a légèrement varié avec chacune d'elles.

La myxoprotéine humide était mise au préalable, à la teneur de 1^s,486 de matière sèche, au contact de 100^{cm}³ des différentes concentrations de NaCl. Les liqueurs étaient ensuite décantées au moment des mesures.

Les chiffres obtenus pour les trois protéines sont comparables à ceux indiqués pour NaCl seul, avec de très faibles écarts ne dépassant pas 3 pour 100, et les courbes superposables.

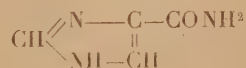
Conclusion. — La dispersion de la myxoprotéine dans les solutions du chlorure de sodium ne trouve donc pas son explication dans une adsorption du sel par cette protéine. La sérum-albumine et la sérum-globuline ne modifient pas non plus, dans ces conditions expérimentales, la conductibilité électrique. Ces résultats confirment à nouveau la grande inertie aussi bien physique que chimique des substances protéiques préparées purement.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Produits d'oxydation du lévulose en milieu ammoniacal par le bleu de méthylène et l'oxygène de l'air, à la température du laboratoire.* Note de M. JACQUES PARROD, présentée par M. Georges Urbain.

L'étude des produits d'oxydation de plusieurs hexoses par l'oxyde de cuivre ammoniacal et l'oxygène de l'air, à la température du laboratoire a fait l'objet de plusieurs Notes (¹). Ce travail présente un intérêt biologique, car la synthèse des protéines chez les végétaux, sur laquelle nous savons si peu de choses, s'effectue à partir de sucres et d'ammoniaque. A ce point de vue il est remarquable que dans les conditions indiquées on obtienne principalement des dérivés de l'imidazol, constituant important des protéines du noyau de la cellule vivante (histidine, acides nucléiques). En particulier 100^g de lévulose fournissent 3^g d'acide oxalique, 2^g,5 d'imidazol, 15^g d'oxyméthyl-4-imidazol et 11^g de *d*-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol.

Il était intéressant de chercher à remplacer l'oxyde cuivrique par un transporteur d'hydrogène tel que le bleu de méthylène, présentant une certaine analogie avec la cystine et le glutathion, combinaisons qui semblent jouer un rôle important dans les processus chimiques à l'intérieur de la cellule vivante.

A partir de 100^g de lévulose on a pu obtenir ainsi 1^g,5 d'oxyméthyl-4-imidazol, 3^g,5 de *d*-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol et 1^g d'un corps nouveau : l'imidazol-4-formamide :



Cette substance dont la formule a été vérifiée par l'analyse élémentaire possède deux réactions du noyau imidazol : précipitation par le nitrate d'argent ammoniacal et coloration rouge par le *p*-diazobenzène-sulfonate de sodium. Elle donne la réaction du biuret, et, traitée par l'acide chlorhydrique concentré à chaud, elle fournit l'ammoniaque et l'acide imidazol-4-carbonique.

(¹) PIERRE GIRARD et J. PARROD, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 328; J. PARROD, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1136; J. PARROD et YVONNE GARREAU, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 890; YVONNE GARREAU et J. PARROD, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 657.

La formation d'amides par oxydation d'alcools ou d'aldéhydes en milieu ammoniacal, par un persulfate ou un permanganate, a été signalée par Pickard et Carter (¹). Au point de vue biologique, il est intéressant de voir qu'un oxydant doux, tel que le bleu de méthylène, conduit également à la fonction amide.

Technique. — On fait passer un lent courant d'air dans un mélange contenant : lévulose (1 mol-gr) 180°; bleu de méthylène Merck Ph. Jap. IV, exempt de Zn 2/5 mol-gr 125°; NH³ à 20 % (16 mol-gr) 1500^{cm}³; eau q. s. p. 4000^{cm}³.

Après un mois, on ajoute 20° de lévulose et l'on bouche le flacon. Trois jours après, le bleu de méthylène est réduit en totalité à l'état de leucodérivé peu soluble. On filtre, ajoute 300° de baryte cristallisée en solution aqueuse, évapore dans le vide pour chasser NH³. On élimine Ba par SO⁴H², décolore au noir, puis ajoute une solution d'acide phosphotungstique à 40 %; en agitant, jusqu'à ce qu'une goutte ne provoque plus de trouble. Le précipité de phosphotungstates est agité avec un excès de baryte. Après filtration et élimination de Ba par CO², on évapore à sec, reprend par l'alcool à 90 % bouillant. La solution alcoolique évaporée est reprise par l'eau. On ajoute de l'acide picrique solide qu'on dissout à l'ébullition. Par refroidissement, le picrate d'oxyméthyl-4-imidazol cristallise. Une nouvelle addition d'acide picrique précipite l'amide de l'acide imidazol-4-carbonique. Les eaux-mères contiennent le picrate de *d*-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol. On traite ces picrates comme d'habitude afin d'en extraire les bases.

Imidazol-4-formamide C⁴H³ON³ + H²O. Gros cristaux incolores, s'effleurissant lentement à l'air, F = 214° (secs); peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude, insolubles dans les autres solvants usuels. Sa solution est faiblement alcaline au tournesol. (Propriétés chimiques : voir plus haut.)

Analyse (% produit desséché) : C 43,25, H 4,60, N 37,93, eau 16,13 (théorie : C 43,21, A 4,53, N 37,83, eau 16,22).

(¹) *Journal of Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 521.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les échanges de calcium normaux, de Chiens privés de leurs glandes génitales, Chien émasculé et Chienne ovariectomisée. L'ablation ultérieure des parathyroïdes est suivie, chez la Chienne, de la baisse habituelle de la séro-calcémie.* Note ⁽¹⁾ de MM. **JEAN CREYMOL** et **ALFRED QUINQUAUD**, présentée par M. A. Desgrez.

L'ablation des glandes génitales s'accompagne de modifications remarquables des os; l'allongement du squelette de l'eunuque implique la fixation de grandes quantités de chaux. Et pourtant, on ne peut déceler une influence de ces glandes sur la calcémie, résultant des échanges de calcium. Des Chiens privés de leurs glandes génitales ne nous ont pas montré de variations notables du taux de calcium de leur sang.

Lés Chiens reçoivent la nourriture habituelle, soupe, pain, viande et os. Sang prélevé en ponctionnant le cœur gauche, à travers le thorax. Calcium dosé dans le sérum par la technique de L. Velluz et R. Deschaseaux ⁽²⁾, donnant une approximation de 2 à 3 pour 100. Calcémie indiquée en milligrammes par litre de sérum. Faisons de suite remarquer que, d'un jour à l'autre, on peut noter des oscillations de la calcémie d'environ un centigramme.

L'ablation des testicules ne modifie pas le taux de calcium du sang.

A trois Chiens, batardés, en bon état, un berger marron clair, vieux, 17^{kg}, et deux jeunes fox, blancs, taches noires, l'un de 9^{kg},4 et l'autre de 9^{kg},2, nous enlevons les deux testicules et nous suivons la calcémie pendant 75 jours. La calcémie du vieux Chien berger passe de 108-104-110, moyenne 107, à 108-107-112, moyenne 109. La calcémie du fox de 9^{kg},4 passe de 111-113-115, moyenne 113, à 108-107-112, moyenne 109. Celle du fox de 9^{kg},2, de 105-104-113, moyenne 109, à 106-105-110, moyenne 107.

Ces trois Chiens n'étaient castrés que depuis deux mois et demi. Nous avons eu l'occasion de prélever du sang à un Chien de 3 ans, émasculé depuis l'âge de 3 mois, bas-rouge de 25^{kg}, en laisse dans le jardin de l'un de nous. Trois prélèvements montrent des calcémies à 116, 110, 111, soit

⁽¹⁾ Séance du 20 juin 1932.

⁽²⁾ L. VELLUZ et R. DESCHASEAUX, *Technique de microdosage du calcium dans le sérum sanguin* (C. R. Soc. de biol., 104, 1930, p. 977-978).

de 112. Voici donc un Chien castré depuis trois ans et qui possède une calcémie de 112. C'est là un chiffre tout à fait normal. 415 dosages, effectués sur 130 Chiens, nous ont donné un taux moyen de calcium de 109 ± 5 .

Pas plus que l'ablation des testicules, l'ovariectomie ne modifie le taux de calcium du sang.

A trois Chiennes batardées, l'une, jeune, blanche, de 7^{ks}, une autre, adulte, grise, de 10^{ks} et la troisième, jeune, grise, de 13^{ks}, nous enlevons les deux ovaires par la voie lombaire droite. Et nous suivons la calcémie pendant 47, 64 et 56 jours respectivement. La première, du 35^e au 47^e jour, présente une calcémie à 112-108-106, soit de 108; avant l'ablation, la calcémie était à 107-109-107, soit à 108. La seconde, du 58^e au 64^e jour, présente une calcémie à 119-113-115, soit de 116; avant l'ablation, la calcémie était à 116-118-116, soit à 117. La troisième, du 54 au 56^e jour, présente une calcémie à 111-113, soit 112; avant l'ablation 119-118, soit 118.

Sur la Chienne ovariectomisée, l'ablation des parathyroïdes entraîne la baisse de la séro-calcémie et la mort habituelle. A l'une de nos Chiennes, 64 jours après l'ablation des deux ovaires, nous enlevons tout l'appareil thyroïdien, thyroïde et parathyroïdes. L'animal survit 13 jours, en présentant de la raideur musculaire et quelques crises de tétanie. Pendant ce temps, le taux de calcium du sang s'abaisse de 115 à 44, c'est-à-dire de 60 pour 100, baisse observée chez le Chien simplement privé de l'appareil thyroïdien. Une Chienne, adulte, ovariectomisée ne survit pas à l'ablation des parathyroïdes. M. Eugène Gley avait déjà signalé le fait dès 1911 (¹). L'ovariectomie n'empêche pas les accidents mortels consécutifs à l'ablation des parathyroïdes; nous voyons qu'elle ne modifie pas davantage la baisse de calcium, si caractéristique.

Ainsi, quelle que soit la glande génitale enlevée, ovaire ou testicule, le taux de calcium du sang ne se modifie pas.

(¹) E. GLEY et M. CLÉRET, *Ovariectomie et thyro-parathyroïdectomie* (C. R. de la Soc. de Biol., 70, 1911, 470-472).

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Une nouvelle méthode d'immunisation des maladies à virus filtrants; son application dans la vaccination antiaphteuse.*

Note ⁽¹⁾ de M. **JOSEPH LIGNIÈRES**, présentée par M. E. Leclainche.

On sait que pour quelques maladies à virus filtrant : la peste porcine, la peste bovine et même la fièvre aphteuse, on a préconisé, entre autres procédés, la séro-vaccination qui consiste à injecter simultanément sous la peau, mais en des points différents, une quantité relativement grande d'un sérum anti, proportionnelle au poids vif, et une quantité minime de virus. Cette méthode, qui a l'avantage de donner une très forte immunité et de s'appliquer en une seule fois, n'est pas sans danger lorsqu'on veut s'en servir dans des régions indemnes, parce qu'elle crée de véritables foyers d'infection, surtout s'il se produit des accidents de vaccination. D'autre part, la grande quantité de sérum nécessaire rend ces vaccinations assez onéreuses.

J'ai essayé une méthode basée sur le principe suivant : *introduire un virus dans une petite zone de l'organisme rendue en même temps résistante, mais non réfractaire au virus, de façon que celui-ci puisse cultiver sur place, sans provoquer une généralisation. L'évolution locale du virus devait produire une immunité.* Mes essais ont porté sur des maladies que j'avais à ma portée : la peste porcine, la maladie des jeunes chiens et surtout la fièvre aphteuse. Donc, en injectant au même point une petite quantité de sérum spécifique (la moitié dans le derme et l'autre moitié sous la peau) et, à trois ou quatre centimètres plus loin, du virus correspondant spécifiquement au sérum, on peut voir les animaux supporter parfaitement ces injections et devenir assez résistants pour recevoir plus tard, sans en souffrir, le virus seul qui tuait ou rendait très malades tous les témoins. Voilà le fait fondamental. Cependant, dans bien des cas, les résultats étaient loin d'être satisfaisants et surtout les conditions m'apparurent vite distinctes suivant qu'il s'agissait du virus de la peste porcine ou de celui de la fièvre aphteuse par exemple.

Cela est d'ailleurs naturel, puisque les qualités pathogènes de leurs virus et l'efficacité relative de leurs sérums sont différentes. Il m'a donc fallu déterminer les règles à suivre pour obtenir, dans des vaccinations pratiques, les résultats les plus sûrs et les plus utiles; je me suis attaqué de

⁽¹⁾ Séance du 11 juillet 1932.

préférence à la fièvre aphteuse, contre laquelle on était resté assez désarmé et qui, par sa complexité, semblait présenter les difficultés les plus grandes. La série de mes Communications antérieures ⁽¹⁾ montre une partie de mes recherches préliminaires; il faudra entreprendre des études analogues pour la peste porcine et la maladie des jeunes chiens avant de pouvoir appliquer avec fruit la nouvelle méthode. Celle-ci me paraît logiquement appelée à jouer un rôle dans d'autres affections humaines ou animales à virus filtrants; et je pense qu'il y a là bien des années de travail pour tous les laboratoires spécialisés qui ont à leur portée la peste porcine, la maladie des chiens, la fièvre aphteuse ou des maladies comme la peste bovine, la scarlatine, la poliomyélite, la fièvre jaune, pour n'en citer que quelques-unes.

J'ai tenté d'étendre ma méthode en l'appliquant à la fièvre aphteuse chez les bovidés, quelle que soit leur taille.

A la base de l'oreille droite, j'injecte au même point, dans le derme, 0^{cm},5 de sérum antiaphteux et 0^{cm},5 sous la peau, au total 1^{cm}. Quatre à cinq centimètres plus loin, vers la pointe de l'oreille, j'inocule aussi 1/20^e de centimètre cube d'une dilution en eau glycinée, de sérosité aphteuse, dans le derme seulement.

Dix jours après, les mêmes inoculations sont répétées à l'oreille gauche; mais en choisissant un virus aphteux un peu plus fort en quantité ou en qualité.

Après 10 jours, chaque sujet reçoit encore, dans le derme de la base de l'encolure ou d'un pli de la queue : 1/20^e de centimètre cube d'une dilution de sérosité aphteuse. Cette injection est faite seule, sans sérum; elle donnerait à coup sûr la fièvre aphteuse si les animaux n'avaient pas été rendus résistants par les deux premières injections. A la suite de cette dernière inoculation, l'immunité est acquise pour plusieurs mois. Durant tout le cours de la vaccination, il ne se produit normalement aucun aphte.

Aujourd'hui, je donnerai les règles générales que j'ai pu dégager de mes essais de vaccination de la peste porcine, de la maladie des jeunes chiens

(1) J. LIGNIÈRES, *La détermination des types de virus aphteux* (Comptes rendus, 194, 1932, p. 1691); *Sur la variabilité de la qualité pathogène et immunisante du virus aphteux* (Comptes rendus, 194, 1932, p. 1863); *Phénomènes paradoxaux de la propriété immunisante du virus aphteux* (Comptes rendus, 194, 1932, p. 2090); *Les causes de l'atténuation et de l'exaltation du virus aphteux: Les récidives dans la fièvre aphteuse. Le choix des virus pour la vaccination antiaphteuse* (Comptes rendus, 194, 1932, p. 2242).

et surtout de la fièvre aphteuse, qui me semblent applicables aussi aux autres affections justiciables de ma méthode.

Pour vacciner, il faut régler la quantité et la qualité du sérum à injecter et celle du virus, de façon que ce dernier, tout en pouvant évoluer sur place, ne se généralise pas. Je ferai donc connaître avec plus de détails, dans les Notes suivantes, les modes de la préparation du sérum et du virus utilisables.

Les quantités de sérums sont variables suivant son efficacité et la nature de la maladie. Pour vacciner un bovidé contre la fièvre aphteuse il suffit, quel que soit son poids, de 1^{cm³} de sérum antiaphteux (0^{cm³}, 5 dans le derme et 0^{cm³}, 5 sous la peau); tandis que 4^{cm³} sont parfois nécessaires pour la peste porcine (2^{cm³} dans le derme et 2^{cm³} sous la peau). Dans la maladie des chiens, c'est aussi 4^{cm³} de sérum spécifique qu'il faut employer.

Quant au virus, il ne doit jamais être pleinement virulent. On emploie des virus toujours capables de déterminer la maladie, mais en très petite quantité et affaiblis, soit par le temps de leur conservation, soit par des passages successifs sur une autre espèce, soit par l'addition d'un antiseptique ou tout autre moyen.

La séance est levée à 15^h 45^m.

É. P.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1932 (*fin*).

Tidebolger og Flekker på solen, par K. L. MELDAHL. Oslo, A.-W. Brøgers Boktrykkeri A/S, 1932; 1 vol. 29^{cm}.

Encyclopédie mycologique : Tomes III, IV, V, *Traité de pathologie végétale*.

— Tome I : *Atlas*.

— Tome I, Volume I : *Introduction. Maladies de la vigne. Généralités sur les maladies des arbres fruitiers. Maladies du pommier*.

— Tome I, Volume II : *Maladies du poirier, du cognassier, des pomacées diverses, des arbres à noyau, des arbustes fruitiers, du fraisier et des cultures méditerranéennes*, par GABRIEL et MADELEINE ARNAUD. Paris, Paul Lechevalier et fils, 1931; 3 vol. 25^{cm}, 5.

Ce qu'il faut penser de la théorie d'Einstein, par CORPS. Paris, Librairie d'action française, 1932; 1 fasc. 18^{cm}. (Présenté par M. Ch. Lallemand.)

La Société royale du Canada. *Rétrospective de cinquante ans*. Volume anniversaire 1882-1932; 1 vol. 25^{cm}, 5.

Miguel Faraday, THEOPHILO NALASCO DE ALMEIDA. Conférences. Rio de Janeiro, 1932; 1 fasc. 27^{cm}.

Einsteine « Versus » Michelson, par THEOPHILO NALASCO DE ALMEIDA. Conferencia proferida no Instituto Technico Naval. Rio de Janeiro, Imprensa Naval, 1930; 1 fasc. 23^{cm}.

Das Doppelmolekül, par GERHARD NILSSON. Stockholm, Centraltrycksriet, 1932; 1 fasc. 24^{cm}, 5.

Économie agricole de l'Indochine, par YVES HENRY. Hanoï, 1932; 1 vol. 31^{cm}, 5.

Anais do observatorio Astronómico do Universidade de Coimbra. Primeira secção *Fenomenos solares*. Tome I. Coimbra. Imprensa do Universidade, 1929; 1 vol. 35^{cm}.

Le Trias à Lasseube, par H. DOUVILLÉ et G. O'GORMAN. Extrait du *Bulletin de la Société géologique de France*, 5^e série, tome I, 1931 p. 519 à 536; 1 fasc. 25^{cm}.

Symbiose ou parasitisme par H. DOUVILLÉ. Extrait du *Bulletin de la Société géologique de France*, 5^e série, Tome I, 1931; 1 fasc. 25^{cm}.

Sur la formation du silex, par H. DOUVILLÉ. Tirage à part des *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, tome 194, n° 16. Paris, Gauthier-Villars et C^{ie}, 1932; 1 fasc. 24^{cm}.